

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Marko Bilan

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Hrvoje Juretić, dipl. ing.

Student:

Marko Bilan

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija na Fakultetu strojarstva i brodogradnje i služeći se navedenom literaturom.

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Hrvoju Juretiću i Goranu Smoljaniću, mag. ing. na pruženoj pomoći za vrijeme izrade ovog rada.

Marko Bilan



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Marko Bilan**

Mat. br.: 0035184890

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Projekt postrojenja za obradu sirove jezerske vode**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Design of raw lake water treatment plant**

Opis zadatka:

Potrebno je predložiti tehnološko rješenje i projektirati postrojenje za obradu sirove jezerske vode kapaciteta 250 L/s. Obradena voda mora zadovoljavati kriterije za daljnju obradu ionskim izmjenjivačima. Na raspolaganju je sirova jezerska voda sljedećeg promjenjivog sastava:

Parametar	Jedinica	Vrijednost
Temperatura vode	°C	3–25
Suspendirane tvari	mg/L	3–19,6
pH vrijednost	-	7,8–8,2
Utrošak KMnO ₄	mg/L	3–22
Električna provodnost	μS/cm	286–414
Ukupni alkalitet	mg/L CaCO ₃	118–178
Ukupna tvrdoća	mg/L CaCO ₃	154–200
Kalcij	mg/L	55,6–73,6
Magnezij	mg/L	3,6–4,7
Natrij	mg/L	11,3–16,8
Željezo (kao Fe ³⁺)	mg/L	0,04–0,22
Kloridi	mg/L	23,4–29,1
Sulfati	mg/L	10,9–13,1
Silicij (kao SiO ₂)	mg/L	0,15–1,2

Diplomski rad treba sadržavati:

1. Izbor tehnološkog postupka za predobradu sirove vode.
2. Osnovni proračun postrojenja.
3. Tehnološku shemu postrojenja s posudama, armaturom i opremom za automatski rad.
4. Prikaz utroška energije i kemikalija.
5. Prikaz smještaja postrojenja.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

17. studenog 2016.


Rok predaje rada:

19. siječnja 2017.


Predviđeni datumi obrane:

25., 26. i 27. siječnja 2017.

Zadatak zadao:


doc. dr. sc. Hrvoje Juretić

Predsjednica Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	IV
POPIS TABLICA	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK	VIII
SUMMARY	IX
1. UVOD	1
1.1 Općenito	1
1.2 Glavni razlozi obrade napojne vode	2
1.2.1 Taloženje	2
1.2.2 Korozija	2
1.2.3 Odnosenje iz bubnja	2
1.3 Problematika zadatka	3
2. IZBOR TEHNOLOŠKOG POSTUPKA	5
2.1 Uvod	5
2.2 Uklanjanje grubih disperzija	6
2.3 Uklanjanje organskih i anorganskih koloidnih disperzija	6
3. ODABIR TEHNOLOGIJE ZA UKLANJANJE SUSPENDIRANIH TVARI	7
3.1 Postupak filtracije	7
3.1.1 Terminologija procesa filtracije	7
3.1.2 Zamućenost vode	7
3.1.3 Mutnoća vode	8
3.1.4 Sadržaj suspendiranih tvari	8
3.2 Odabir filtracijske tehnologije	8
3.3 Filtri s granuliranim filtracijskim materijalom	9
3.3.1 Tlačni višeslojni filter	9
3.3.2 Gravitacijski višeslojni filter	10
3.4 Membranska tehnologija	12
3.4.1 Uvod	12
3.4.2 Reverzna osmoza	13
3.4.3 Nanofiltracija	14
3.4.4 Ultrafiltracija	15
3.4.5 Mikrofiltracija	15
3.5 Predtretman	15
3.5.1 Postupak koagulacije i flokulacije	15
3.5.2 Postupak sedimentacije	16
3.5.3 Podešavanje pH vrijednosti	17
3.5.4 Predoksidacija	18
3.5.5 Ostali predtretmani	18
3.6 Analiza prikazanih tehnologija	18
4. MEMBRANSKA TEORIJA	19

4.1	Uvod.....	19
4.2	Smjer strujanja filtracije.....	23
4.2.1	Smjer strujanja izvana prema unutra.....	23
4.2.2	Režim iznutra prema van	24
4.3	Smanjenje produktivnosti membrane.....	24
4.3.1	Koncentracijska polarizacija	24
4.3.2	Blokiranje membrana.....	25
5.	ULTRAFILTRACIJSKA TEHNOLOGIJA.....	30
5.1	Materijali membrane	30
5.1.1	Polimerne membrane	30
5.1.2	Celulozne membrane.....	31
5.1.3	Membrane pripravljene iz polisulfona	31
5.1.4	Keramičke membrane	31
5.2	Karakterizacija membrane	32
5.3	Moduli membrane	32
5.3.1	Uvod.....	32
5.3.2	Modul sa spiralnim namotajem.....	33
5.3.3	Modul sa šupljim vlaknima.....	34
5.3.4	Modul sa cjevastim membranama.....	35
5.3.5	Odabir modula membrane.....	36
5.4	Protupranje membrane	38
5.4.1	Protupranje membrane	38
5.4.2	Protupranje zrakom.....	38
5.4.3	Postupci za regeneraciju membrane.....	39
5.5	Membranski filtracijski procesi	39
5.5.1	Izravna filtracija	40
5.5.2	Tangencijalna filtracija	40
5.6	Elementi membranskog filtracijskog uređaja.....	41
6.	PRORAČUN POSTROJENJA.....	42
6.1	Ulazni parametri.....	42
6.2	Proračun filtra	43
6.3	Doziranje kemikalija	43
6.3.1	Vrste kemijski potpomognutog protupranja (CEB).....	43
6.4	Parametri kemijskog potpomognutog protupranja (CEB)	44
6.5	Koagulacija	44
6.6	Utrošak kemikalija	45
6.6.1	Utrošak koagulant.....	45
6.6.2	Utrošak kemikalija za CEB.....	45
6.7	Izbor osnovnih komponenata sustava	45
6.7.1	Napojna pumpa	45
6.7.2	Pumpa za protupranje.....	45
6.7.3	Protoci dozirnih pumpi.....	46
6.7.4	Spremnik za protupranje	46
6.7.5	Spremnik otpadne vode od mehaničkog pranja	46
6.7.6	Spremnik otpadne vode od kemijskog pranja	46
6.7.7	Spremnici za kemijski potpomognuto protupranje	46
6.7.8	Spremnik za koagulant.....	47
6.8	Potrošnja energije.....	47

7. ZAKLJUČAK.....	48
LITERATURA.....	49

POPIS SLIKA

Slika 1. Prikaz odabira filtracijske tehnologije	8
Slika 2. Višeslojni tlačni filter	9
Slika 3. Gravitacijski višeslojni filter	11
Slika 4. Membrane – područja primjene	13
Slika 5. Djelovanje sile gravitacije i sile uzgona na česticu [3]	16
Slika 6. Djelovanje sile gravitacije, sile uzgona i sile otpora na česticu [3]	17
Slika 7. Odnos fluksa i TMP-a [4]	20
Slika 8. Promjena specifičnog fluksa tijekom filtracije sirove vode [8]	21
Slika 9. Prikaz bilance tokova i tvari na membrani	22
Slika 18. Smjer strujanja izvana prema unutra [4]	24
Slika 19. Smjer strujanja iznutra prema van [4]	24
Slika 10. Prikaz adsorpcije čestica na stijenke pora	26
Slika 11. Prikaz blokiranja pora	27
Slika 12. Prikaz stvaranja kolača	27
Slika 13. Poprečni presjek modula sa spiralnim namotajem [7]	33
Slika 14. Modul membrane sa šupljim vlaknima [7]	34
Slika 15. Modul sa cjevastim membranama [8]	36
Slika 16. Prikaz izravne filtracije	40
Slika 17. Prikaz tangencijalne filtracije	41
Slika 20. Svi potrebni elementi za nesmetan rad ultrafiltracijskog uređaja	41

POPIS TABLICA

Tablica 1. Vrijednosti parametara jezerske vode	3
Tablica 2. Dopuštene vrijednosti parametara	4
Tablica 3. Postupci obrade vode [3]	5
Tablica 4. Prikaz materijala polimerne membrane [7]	30
Tablica 5. Parametri za dizajn modula membrane [9]	37

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
δ_c	m	promjer čestice
δ_p	m	debljina polarizacijskog graničnog sloja
ε	-	poroznost kolača
κ	-	Kozenyev koeficijent
μ	Ns/m ²	dinamička viskoznost
ν	m ² /s	kinematička viskoznost
π	Pa	osmotski tlak
ρ	kg/m ³	gustoća fluida
ρ_c	kg/m ³	gustoća čestice
ρ_{koag}	kg/m ³	gustoća koagulanta
ρ_{NaOH}	kg/m ³	gustoća NaOH
ρ_{HCl}	kg/m ³	gustoća HCl
ρ_{NaOCl}	kg/m ³	gustoća NaOCl
τ	-	koeficijent zavojitosti pora
A	m ²	površina membrane
c	mg/L	koncentracija suspendirane tvari
c_u	mg/L	koncentracija tvari u ulaznoj vodi
c_p	mg/L	koncentracija tvari u permeatu
c_k	mg/L	koncentracija tvari u koncentratu
c_{koag}	mg/L	koncentracija koagulanta
c_{NaOH}	mg/L	koncentracija NaOH
c_{HCl}	mg/L	koncentracija HCl
c_{NaOCl}	mg/L	koncentracija NaCl
D	-	difuzivnost otopljenih tvari
d_c	m	promjer čestice
E_p	kwh	dnevna potrošnja energije za filtraciju
E_{CEB}	kwh	dnevna potrošnja energije za CEB
E_i	kwh	dnevna potrošnja energije za ispiranje
E_u	kwh	ukupna potrošnja energije
E_{spec}	kwh/m ²	ukupna potrošnja specifične energije
f_k	1/h	učestalost pražnjenja spremnika od kemijskog pranja
f_m	1/h	učestalost pražnjenja spremnika od mehaničkog pranja
f_{NaOH}	1/h	učestalost punjenja spremnika NaOH
f_{HCl}	1/h	učestalost punjenja spremnika HCl
f_{NaOCl}	1/h	učestalost punjenja spremnika NaOCl
J	L/(m ² ·s)	specifični protok permeata kroz membranu (fluks)
K	L/(bar·m ² ·s)	specifična produktivnost membrane (permeabilnost)
K_p	-	koeficijent prijenosa tvari
m_{koag}	kg/dan	potrošnja koagulanta po danu
m_{NaOH}	kg/dan	dnevna potrošnja NaOH
m_{HCl}	kg/dan	dnevna potrošnja HCl
m_{NaOCl}	kg/dan	dnevna potrošnja NaOCl

n_{pump}	-	broj napojnih pumpi
Q_{BW}	m^3/h	prosječni protok otpadne vode za ispiranje
Q_{CEB}	m^3/h	prosječni protok otpadne vode za CEB
$Q_{\text{BW+CEB}}$	m^3/h	prosječni ukupni protok vode za čišćenje
Q_u	m^3/h	protok ulazne zahvaćene vode
Q_k	m^3/h	protok koncentrata
Q_p	m^3/h	protok permeata
Q_{pump}	m^3/h	protok kroz napojnu pumpu
$Q_{\text{pump,i}}$	m^3/h	protok kroz pumpu za ispiranje
Q_{pora}	m^3/h	protok kroz poru membrane
Q_{total}	m^3/h	protok čiste vode (permeata)
Q_{NaOH}	m^3/h	protok kroz pumpu za NaOH
Q_{HCl}	m^3/h	protok kroz pumpu za HCl
Q_{NaOCl}	m^3/h	protok kroz pumpu za NaOCl
Q_{koag}	m^3/h	protok kroz pumpu za koagulaciju
\mathcal{R}	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	opća plinska konstanta
R_m	$1/\text{m}$	ukupni otpor membrane
R_t	$1/\text{m}$	ukupni otpor blokiranja
R_{cp}	$1/\text{m}$	otpor koncentracijske polarizacije
R_b	$1/\text{m}$	otpor blokiranja pora
R_c	$1/\text{m}$	otpor stvaranja kolača
T	K	temperatura
t_f	s	vrijeme filtracije
t_i	s	vrijeme ispiranja
V_c	m^3	volumen suspendirane čestice
V_s	m^3	volumen spremnika
V_{sk}	m^3	volumen spremnika za otpadne vode od kemijskog pranja
V_{sm}	m^3	volumen spremnika za otpadne vode od mehaničkog pranja
V_{NaOH}	m^3	volumen spremnika za NaOH
V_{HCl}	m^3	volumen spremnika za HCl
V_{NaOCl}	m^3	volumen spremnika za NaOCl
V_{PACl}	m^3	volumen spremnika za PACl
p_i	bar	ulazni tlak
p_o	bar	vanjski tlak
p_p	bar	tlak permeata
p_{TMP}	bar	transmembranski tlak membrane
p_p	m	polumjer pore
R	-	faktor zadržavanja
V_{koag}	l/dan	potrošnja koagulanta po danu
V_{NaOH}	l/dan	potrošnja NaOH po danu
V_{HCl}	l/dan	potrošnja HCl po danu
V_{NaOCl}	l/dan	potrošnja NaOCl po danu
Y	-	faktor konverzije
Z_{pore}	m	duljina pore

SAŽETAK

U diplomskom radu je proračunato i konstruirano ultrafiltracijsko postrojenje za obradu sirove jezerske vode kapaciteta 250 L/s. Predloženo tehnološko rješenje omogućuje uspješno uklanjanje suspendiranih i organskih tvari iz sirove jezerske vode, a obrađena voda zadovoljava kriterije za daljnju obradu ionskim izmjenjivačima. Prilikom izbora tehnologije vodilo se računa o zahtjevima na kvalitetu obrađene vode, ekonomskoj prihvatljivosti kao i uštedi prostora za smještaj postrojenja.

U radu je prikazan osnovni proračun ultrafiltracijskog postrojenja s prikazom utroška energije i potrebnih kemikalija.

U prilogu su dani sljedeći crteži:

- tehnološka shema postrojenja s posudama, armaturom i opremom za automatski rad,
- prikaz smještaja postrojenja.

Ključne riječi: jezerska voda, postrojenje za obradu vode, membranska separacija, ultrafiltracija.

SUMMARY

The aim of this graduate thesis was to design a lake water treatment plant with a capacity of 250 L/h. The proposed technology ensures successful removal of suspended solids and organic substances from the raw lake water in a way that can satisfy the conditions for its use as inlet water for the ion exchange plant. Requirements for treated water quality, cost-effectiveness and space-saving design were taking into account in the selection of technology. The thesis presents basic ultrafiltration treatment plant calculations along with the consumption of chemicals and energy.

The following drawings are enclosed:

- Process flow diagram,
- Disposition of equipment (positioning inside building, access for operation, maintenance and cleaning).

Key words: lake water, water treatment plant, membrane separation, ultrafiltration.

1. UVOD

1.1 Općenito

Voda je u prirodi vrlo raširena. Pokriva oko 70% ukupne površine Zemlje (363 milijuna kvadratnih kilometara). Najviše vode sadrže mora i jezera, zatim rijeke i potoci, no znatne količine vode nalaze se još i pod zemljom, u slojevima zemlje i u njenoj atmosferi. Vodu u prirodi nalazimo kao oborinsku, površinsku i podzemnu. Voda u prirodi je u stalnom kružnom kretanju. S površine zemlje pod utjecajem topline Sunca, vjetrova i evaporacijom biljaka voda isparuje u atmosferu odakle se vraća na Zemlju kao oborinska voda. Jedan dio oborina primaju površine pa je to površinska voda, dok drugi dio ponire kroz slojeve natapajući plodan površinski sloj zemlje [1].

Za tehničku upotrebu vode u termoenergetskim pogonima, za proizvodnju vodene pare, za prijenos toplinske energije u toplovodnim i vrelovodnim sustavima, za rashladne svrhe i sl., najvažnije značajke voda su:

- Izgled, okus i miris vode te sadržaj organskih tvari,
- Kemijska reakcija vode izražena kroz pH-vrijednost, te kiselinski i bazni kapacitet vode pri $\text{pH} = 8,2$ i $\text{pH} = 4,3$ odnosno K_s i K_B vrijednosti,
- Koncentracija zemno-alkalijskih Ca^{2+} i Mg^{2+} iona (ukupna tvrdoća vode),
- Ukupna količina otopljenih neisparljivih, molekularno i koloidno dispergiranih tvari mineralnog i organskog podrijetla, kao isparni ostatak,
- Koncentracija svih kationa i aniona, kao mineralni ostatak,
- Količina otopljenih korozivno-agresivnih plinova u prvom redu kisika i ugljičnog dioksida odnosno ugljične kiseline.

Vrijednost pH je mjera za kemijsku reakciju vode. Kemijska reakcija vode može biti neutralna, kisela ili lužnata. To ovisi o količini u vodi otopljenih kiselina i lužina, odnosno o odnosu koncentracije vodikovih H^+ iona koji su nositelji kiselog svojstva i hidroksidnih OH^- iona koji su nositelji lužnatog svojstva otopine.

Prirodne vode prosječno sadrže od 0,2 do 0,5 g/L različitih soli. Pretežito su to soli zemnoalkalijskih metala kalcija (Ca) i magnezija (Mg), a manjim dijelom alkalne soli natrija (Na) i kalija (K). Ponekad su prisutne i druge soli kao npr. željezov bikarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, željezov(III) hidroksid $\text{Fe}(\text{OH})_3$, kalijev bikarbonat KHCO_3 , spojevi mangana i druge i soli. Soli kalcija i magnezija otopljene u vodi dijelimo u dvije skupine: na karbonatne i na nekarbonatne soli. Karbonatne soli su soli ugljične kiseline. Nekarbonatne soli su sulfati, kloridi, nitrati i silikati [1].

1.2 Glavni razlozi obrade napojne vode

Glavni pogonski problemi koji nastaju zbog neodgovarajuće kvalitete vode proizlaze iz sljedećega:

- Taloženje (depozit) u cijevima generatora pare,
- Korozija cijevi,
- Odnošenje (engl. *carryover*) čestica vode iz bubnja generatora pare.

1.2.1 Taloženje

Isparivanjem vode povećava se koncentracija otopljenih tvari u vodi, što dovodi do njihova izlučivanja u obliku taloga na stijenkama cijevi. Materijal taloga ima znatno manju toplinsku vodljivost u odnosu na materijal cijevi, što uzrokuje pregrijanje i oštećenja (promjena strukture, smanjenje trajne čvrstoće, puknuće) [2].

1.2.2 Korozija

Korozija je u principu kompleksni elektrokemijski proces koji najčešće nastaje reakcijom metala s kisikom uz djelovanje ostalih utjecajnih faktora prisutnih u pogonu termoenergetskih postrojenja, što dovodi do različitih oblika oštećenja materijala.

Korozija u sustavu napojne vode može nastati kao posljedica niske pH vrijednosti te otopljena kisika (O_2) i ugljična dioksida (CO_2) u vodi [2].

1.2.3 Odnošenje iz bubnja

Odnošenje je pojava u kojoj se zajedno s parom iz bubnja iznose čestice i u njima otopljene te neotopljene soli koje se iza toga talože unutar cijevi pregrijača pare i ulaznim dijelovima turbine. Taloženje u cijevima uzrokuje smanjenje prijelaza topline i pregrijavanje materijala, a na turbinskim lopaticama povećanje unutarnjih gubitaka kao i povećanje aksijalne sile u rotoru i opterećenja aksijalna ležaja [2].

1.3 Problematika zadatka

Potrebno je predložiti tehnološko rješenje i projektirati postrojenje za obradu sirove jezerske vode kapaciteta 250 L/s. Obradena voda mora zadovoljavati kriterije za daljnju obradu ionskim izmjenjivačima. Na raspolaganju je sirova jezerska voda sljedećeg promjenjivog sastava:

Tablica 1. Vrijednosti parametara jezerske vode

Parametar	Jedinica	Vrijednost
Temperatura vode	°C	3–25
Suspendirane tvari	mg/L	3–19,6
pH vrijednost	-	7,8–8,2
Utrošak KMnO ₄	mg/L	3–22
Električna provodnost	μS/cm	286–414
Ukupni alkalitet	mg/L CaCO ₃	118–178
Ukupna tvrdoća	mg/L CaCO ₃	154–200
Kalcij	mg/L	55,6–73,6
Magnezij	mg/L	3,6–4,7
Natrij	mg/L	11,3–16,8
Željezo	mg/L	0,04–0,22
Kloridi	mg/L	23,4–29,1
Sulfati	mg/L	10,9–13,1
Silicij	mg/L	0,15–1,2

Vrijednosti navedenih parametara variraju od minimalnih do maksimalnih vrijednosti. To je posljedica mnogih čimbenika kao što su klimatski uvjeti, doba godine itd. Za proračun uzet će se veće vrijednosti parametara tj. vrijednosti koje su nepovoljnije za rad filtara.

U zadatku nije navedeno priprema li se voda za industrijsku primjenu ili se predviđa njezino korištenje za ljudsku potrošnju. Prema tome, potrebno je predložiti tehnološko rješenje za obradu sirove jezerske vode kojim će se omogućiti njezina daljnja obrada ionskom izmjenom. Pri korištenju ionskih izmjenjivača potrebno je pridržavati se uputa proizvođača izmjenjivačkog materijala i uređaja i nekih općih smjernica:

- Voda koja se propušta kroz izmjenjivače mora biti potpuno fizikalno čista, jer izmjenjivački materijal djeluje kao fini filter,
- Voda mora imati što manje organskih nečistoća i otopljenog željeza, a ne smije sadržavati ni masnoće jer se one obavijaju kao tanki film oko zrnaca mase i priječe dodir s vodom, pa zrnaca postanu neaktivna.

Primarni zadatak za daljnju obradu u ionskim izmjenjivačima je uklanjanje sadržaja suspendiranih tvari. Opće smjernice za primjenu ionskih izmjenjivača propisuju [1]:

Tablica 2. Dopuštene vrijednosti parametara

Parametar	Jedinica	Vrijednost
Suspendirane tvari	mg/L	5
Željezo	mg/L	0,1

Odabranim procesom uklanjanja suspendiranih tvari nužno je smanjiti sadržaj suspendiranih tvari na vrijednost manju od 5 mg/L. Na tržištu je dostupno nekoliko vrsta filtracijskih uređaja. U sljedećem poglavlju bit će prikazan odabir filtracijskog uređaja.

2. IZBOR TEHNOLOŠKOG POSTUPKA

2.1 Uvod

Brojne primjene vode u industriji, energetici i domaćinstvu vezane su uz određene zahtjeve na kvalitetu vode, propisane pravilnicima i normama. Izbor tehnološkog postupka ovisi o:

- kvaliteti sirove vode koja je na raspolaganju,
- zahtijevanoj kvaliteti obrađene vode,
- cijeni tehnološkog postupka,
- veličini dostupnog slobodnog prostora.

U sljedećoj tablici dan je prikaz izbora tehnoloških postupaka u odnosu na najčešće prisutne nečistoće sirovih voda.

Tablica 3. Postupci obrade vode [3]

RASPON VELIČINA PRIRODNIH NEČISTOĆA				
Grube disperzije organskog i anorganskog porijekla	Koloidne disperzije		Molekularne disperzije	Plinovi
10-10 ⁻³ mm	<i>Organske</i> Huminske tvari 10 ⁻³ -10 ⁻⁵ mm	<i>Anorganske</i> Gline, Fe ₂ O ₃ , SiO 10 ⁻³ -10 ⁻⁵ mm	Otopljene soli 10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷ mm	CO ₂ , O ₂ , N ₂ , H ₂ S, CH ₄
TEHNOLOŠKI POSTUPCI PRIPREME VODE				
ODVAJANJE SITIMA SEDIMENTACIJA	FLOKULACIJA I KOAGULACIJA FILTRACIJA SEDIMENTACIJA MEMBRANSKI POSTUPCI OKSIDACIJSKI POSTUPCI		IONSKA IZMJENA MEMBRANSKI POSTUPCI	OTPLINJAVANJE

Za pročišćavanje vode potrebno je poznavati fizikalne, kemijske i biološke fenomene. Ti fenomeni znani su kao: adsorpcija, koagulacija, flokulacija, sedimentacija, filtracija i flotacija. Grube čestice i ostale suspendirane tvari moraju biti uklonjene da bi se izvršila ionska izmjena [3].

2.2 Uklanjanje grubih disperzija

Najkrupnije tvari iz vode uklanjanju se pomoću rešetki i sita. Ovaj postupak posebno je važan za suspendirane tvari pogotovo one manje specifične težine:

- a) Rešetka se koristi čemo za odstranjivanje grubih suspendiranih tvari (lišće, tkanine, iverje, granje i slično)
- b) Fina sita kao i rešetke počivaju na mehaničkom principu zadržavanja čestica i tvari većih od veličine prolaza. Sita se karakteriziraju veličinom otvora sita. Nakon rešetke često se koriste fina sita [3].

2.3 Uklanjanje organskih i anorganskih koloidnih disperzija

Od gore nabrojanih postupaka obrade vode najvažniji su postupci koagulacije i flokulacije, sedimentacije i filtracije. Da bi se odabrao najbolji postupak svi postupci bit će prikazani te će se u skladu s gore navedenim kriterijima odabrati najpogodniji postupak za pročišćavanje vode.

3. ODABIR TEHNOLOGIJE ZA UKLANJANJE SUSPENDIRANIH TVARI

3.1 Postupak filtracije

Postupkom filtracije propušta se tekućina kroz porozni medij s ciljem da se iz tekućine odstrane suspendirane tvari. Suspendirane tvari zadržavaju se na filtarskoj ispuni, a tekućina smanjene koncentracije suspendiranih tvari izlazi iz filtra. Proces filtracije temelji se na dva efekta; na efektu prosijavanja i efektu adsorpcije. Rad filtracijskog uređaja možemo podijeliti na dva perioda:

- Period filtracije u trajanju od 8 do 24 h
- Period regeneracije, pranja filtracijske ispune s ciljem obnove funkcionalnosti uz prihvatljive procesne uvjete.

3.1.1 Terminologija procesa filtracije

Filtrat – tekućina koja prolazi kroz filtracijski medij

Filtracijski medij – služi za zaustavljanje čvrstih čestica tvoreći filtarski kolač kroz koji struji tekućina ili se apsorbira na elementima filtracijskog sredstva. Kao suspendirani medij koristi se kvarcni pijesak, hidroantracit, papir, tekstil, staklena vlakna, razne polimerne tvorevine i membrane.

Filtracijski kolač – dobiva se nagomilavanjem čestica koje se zaustavljaju na površini filtracijskog medija.

3.1.2 Zamućenost vode

Zamućenost vode opisuje prisutnost suspendiranih ili koloidnih čestica u otopini. Neki od čimbenika koji opisuju zamućenje vode su; koncentracija čestica, odnos indeksa loma svjetlosti čestice i okolnog medija, veličina čestica, oblik i raspodjela čestica. Izražava se na dva načina [4]:

- Mutnoća vode, u jedinicama NTU,
- Sadržaj suspendiranih tvari, u jedinici mg/L suspendiranih tvari.

3.1.3 Mutnoća vode

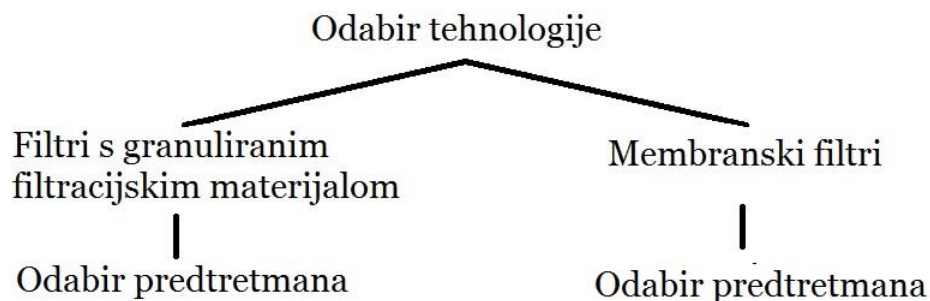
Mutnoća je optički fenomen tekućine izazvan zbog koncentracije velikog broja individualnih čestica koje su obično nevidljive ljudskom oku. Mjerenje mutnoće vode je ključno u mjerenju kvalitete vode.

3.1.4 Sadržaj suspendiranih tvari

Za određivanje sadržaja suspendiranih tvari koristi se membrana sa staklenim vlaknima. Određena količina vode se potom filtrira preko membrane. Nakon vaganja osušene membrane, razlika u masi podijeljena s volumenom filtrata predstavlja sadržaj suspendiranih tvari [4].

3.2 Odabir filtracijske tehnologije

Pri odabiru najbolje tehnologije za obradu sirove jezerske vode zadanih parametara potrebno je analizirati dostupne tehnologije na tržištu. Za svaku od tehnologija bit će ukratko opisane prednosti i mane te će se na kraju odabrati najbolja tehnologija za obradu zadane sirove vode.



Slika 1. Prikaz odabira filtracijske tehnologije

Podjela filtara s granuliranim filtracijskim materijalom

- Tlačni višeslojni filtri
- Gravitacijski višeslojni filtri

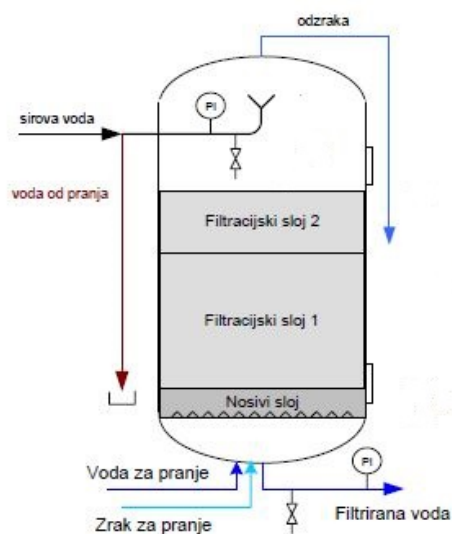
Membranski procesi koji se primjenjuju u tehnologiji pročišćavanja voda su:

- Reverzna osmoza
- Nanofiltracija
- Ultrafiltracija
- Mikrofiltracija.

3.3 Filtri s granuliranim filtracijskim materijalom

3.3.1 Tlačni višeslojni filter

Najčešće se upotrebljavaju u energetici. Tlačnim filtriranjem kroz zrnaste materijale moguće je izdvojiti čestice veće od 1 μm . U potpunosti su ispunjeni vodom i rade pod tlakom od oko 8 bar. Tlačni filter je polu-kontinuirani tip uređaja jer se nakon svakog filtracijskog ciklusa pristupa pranju sustavom zrak-voda. Filtracijski ciklus može trajati od 5-10 minuta do 8 ili više sati. Punjenje i pražnjenje filtra izvedeno je kao kontinuirani proces. Prije ulaza vode u tlačni filter potrebno je ugraditi kolektor vode kako ne bi bilo oscilacija u radu filtra. Također je potrebno ugraditi kolektor vode za filtrat. Pranje se vrši na način da se voda za pranje potiskuje u filter u obratnom smjeru od normalnog smjera protoka. S time se izbacuje veća količina taloga. Filtracijski materijali koji se upotrebljavaju su; kremenjci jednokristalični pijesak, magno masa, aktivni ugljen, antracit, koks, umjetna vlakna i drugi materijali. Sljedeća slika prikazuje višeslojni tlačni filter [4].



Slika 2. Višeslojni tlačni filter

Prednosti:

- Faktor konverzije filtra preko 90%
- Spreman za rad već nakon 1 do 2 min nakon pokretanja
- U odnosu na membransku tehnologiju niža cijena

Nedostaci:

- Zauzimaju veći prostor od membranskih filtra
- Veća potrošnja energije u odnosu na gravitacijski filter
- Nedjelotvornost u uklanjanju mirisa i okusa vode

3.3.2 Gravitacijski višeslojni filter

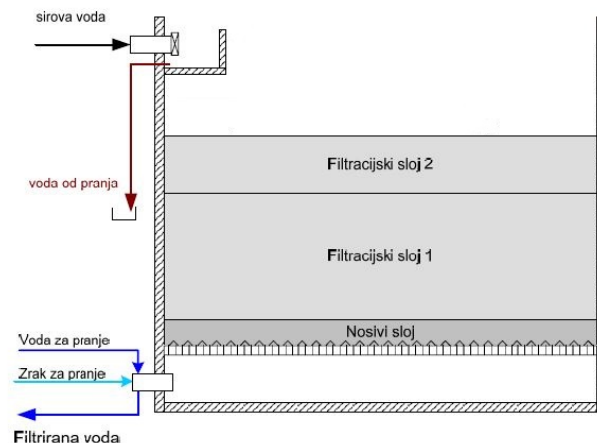
Gravitacijski filter je otvoreni spremnik u kojem se iznad filtracijskog sloja nalazi voda. Filtriranje nastaje djelovanjem sile teže tako da se čestice koje imaju veću specifičnu težinu od vode talože na dnu filtra. Izrađuju se od kao otvoreni armiranobetonski spremnici. Tokom rada čestice se nakupljaju u praznim prostorima filterne ispune, smanjujući efektivnu veličinu pora a samim time povećavajući otpor protoku. Rezultat toga je povećanje pada tlaka ili smanjenje protoka. Pri projektiranju glavni čimbenici su brzina filtracije, dopušteni hidraulički gubici na filteru i optimalno vrijeme rada filtra između dva pranja [5].

Primjenjuju se različiti materijali kao što su kvarcni pijesak, hidroantracit, koks, i drugi. Najčešća kombinacija je hidroantracit i kvarcni pijesak. Da bi se produžilo vrijeme rada filtera i povećala brzina filtriranja, dio pijeska promjera od oko 0,5 mm, zamjenjuje se slojem hidroantracita manje gustoće od pijeska s efektivnim promjerom oko 1 mm.

Važna karakteristika ovih filtera je da je granulacija hidroantracita uvijek veća od granulacije pijeska pa su tako i prema DIN normi 19643 predviđene kombinacije granulacije kao:

- Hidroantracit Ø 0,8–1,6 mm + kvarcni pijesak Ø 0,4–0,8 mm;
- Hidroantracit Ø 1,4–2,5 mm + kvarcni pijesak Ø 0,63–1,0 mm;
- Hidroantracit Ø 1,4–2,5 mm + kvarcni pijesak Ø 0,71–1,25 mm.

Gravitacijski odnosno otvoreni filtri projektiraju se s minimalnim visinama sloja od 600 mm za kvarcni pijesak, te 400 mm za hidroantracit. Sljedeća slika prikazuje gravitacijski filter [4].



Slika 3. Gravitacijski višeslojni filter

Preporučuje se još i visina nosivog sloja od kvarcnog pijeska veća od 200 mm. Učestalost pranja filtera ovisi o vodi koja se filtrira. Kada tlak postigne određenu graničnu vrijednost pristupa se pranju filtera. Utrošak vode za pranje je veći ako je:

- debljina sloja vode na pijesku veća
- razmak između ispusta za odvodnju mulja veći
- količina vode koja se pušta unatrag slabija
- količina mulja kojeg treba odvesti veća
- veća kohezija i gustoća mulja

Prednosti:

- Povećana sigurnost protiv proboja nečistoća
- Smanjenje specifičnog utroška vode za pranje
- Produljenje trajanja radnog perioda filtera
- Nije osjetljiv na promjene u sastavu sirove vode

Nedostaci [5]:

- Nužna je visoka kvaliteta pijeska kao filtracijskog materijala, a time su i veći troškovi održavanja
- Ne uklanja patogene manje od 20 μm
- Nedjelotvornost uklanjanju mirisa i okusa vode
- Nastajanje velikih količina mulja
- Zahtjeva neprekidno investiranje i skupe flokulacijske reagense
- Za nadzor potrebna je kvalificirana radna snaga
- Veći su troškovi u održavanju
- Zauzima relativno velik prostor

3.4 Membranska tehnologija

3.4.1 Uvod

Membrana je fizička barijera koja uz određenu selektivnost separira odnosno priječi prolaz česticama i otopljenim tvarima. Primjenjuje se za obradu vode na temelju izabrane propusnosti membrane. Učinak odvajanja temelji se na razlikama u koncentracijama, tlakovima ili razlikama električnog potencijala. Procesi se primjenjuju u tehnologiji poboljšanja kakvoće vode za piće i pročišćavanja otpadnih voda. Nužna je prethodna obrada sirove vode tako da se iz nje uklone suspendirane i koloidne čestice. Membrana djeluje kao porozna zapreka. Postoje različiti mehanizmi zadržavanja čestica i otopljenih tvari:

- Prosijavanje uslijed razlike dimenzija pora i veličine čestica
- Separacija uslijed razlike u afinitetu i difuzivnosti
- Zadržavanje uslijed razlike u naboju molekula odnosno čestica

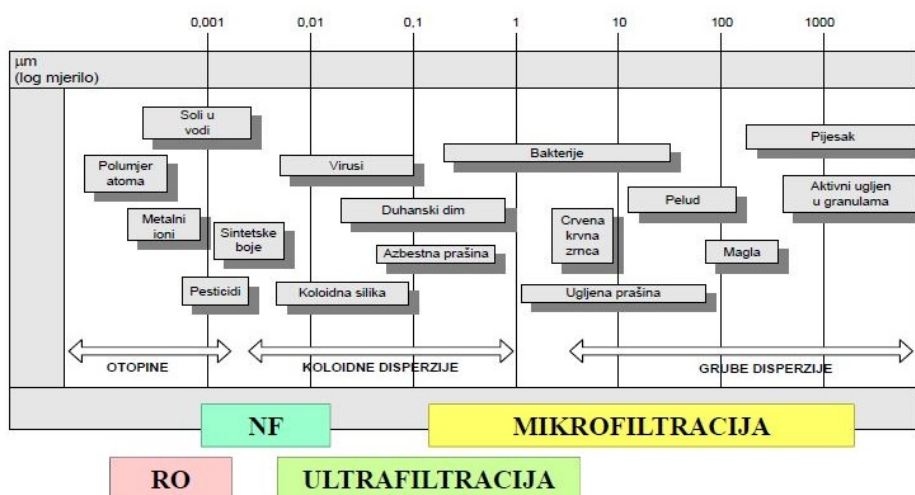
Moguće je filtrirati čestice od 0,001 μm do 1 mm zavisno o kojem se membranskom postupku radi. Membrana može biti izrađena od raznih materijala kao što su celulozni acetati i poliamidi. Broj pora po jedinici površine i njihov oblik i konfiguracija znatno variraju, a to ima utjecaja na produktivnost i kvalitetu procesa.

Parametri membranskog procesa:

- Fluks ili specifični protok permeata kroz membranu, $L\ m^{-2}\ s^{-1}$
- Permeabilnost membrane ili specifična produktivnost membrane, $L\ m^{-2}\ s^{-1}\ bar^{-1}$
- Transmembranski tlak membrane je pad tlaka utrošen za transport filtrata/permeata kroz membranu

Postoje četiri tipa membranskih procesa:

- Mikrofiltracija
- Ultrafiltracija
- Nanofiltracija
- Reverzna osmoza



Slika 4. Membrane – područja primjene

3.4.2 Reverzna osmoza

Postupkom reverzne osmoze mogu se izdvojiti i najfinije čestice otopljenih tvari promjera manjeg od 0,001 μm te se može dobiti gotovo potpuno odsoljena i bakteriološki čista voda. Taj se postupak primjenjuje kod voda u kojih se zahtjeva visoki stupanj čistoće. Ovisno o sadržaju soli u sirovoj vodi pogonski tlak može se kretati od oko 10 do 28 bara, a ponekad tlak može iznositi čak 70 bar [6].

Prolazak molekula otapala kroz polupropusnu membranu s ciljem izjednačavanja koncentracije tvari s obje strane membrane naziva se osmoza, a tlak koji se pritom povećava u otopini je osmotski tlak (π). Prema Van't Hoffovoj jednadžbi on iznosi:

$$\pi = c \cdot R \cdot T \text{ [Pa]} \quad (1)$$

c - koncentracija otopine, mol dm⁻³

T - temperatura, K

R - opća plinska konstanta, J K⁻¹ mol⁻¹

Ako je tlak koji na otopinu djeluje u obrnutom smjeru veći od osmotskog tlaka ($p > \pi$), otapalo se kroz membranu istiskuje iz otopine. Taj proces naziva se reverzna osmoza. Osim za desalinaciju morske vode, u današnje vrijeme primjenjuje se i pri pročišćavanju sirove vode.

3.4.3 Nanofiltracija

Postupak nanofiltracije pokriva područje između postupaka reverzne osmoze i ultrafiltracije. Ovim se postupkom separiraju čestice od oko 1 nm. Nanofiltracijske membrane imaju visoku sposobnost zadržavanja viševalentnih iona (Ca²⁺, Mg²⁺ iona tvrdoće vode) dok su djelomično propusne za jednovalentne ione (Na⁺, K⁺, Cl⁻) [5].

Pri nanofiltraciji, u vodi otopljene tvari zadržavaju se na membrani iz dva razloga: električki nenabijene organske čestice zadržane su zbog većih dimenzija molekula od veličine pora membrane, dok su električki nabijeni ioni većeg naboja zadržani zbog elektrostatskih interakcija membrane i iona. Nanofiltracijom smanjuje se znatno i ukupni sadržaj organskog ugljika koji potječe iz otopljenih tvari. Uklanjanjem organskih tvari iz vode nanofiltracijom u pravilu se otklanja i neželjena obojenost vode.

Postupak nanofiltracije po svojoj funkciji sličan je postupku reverzne osmoze, ali je u usporedbi s njim potreban niži pogonski tlak, od 5 do 6 bar pa su s time i pogonski troškovi niži za oko 50%, s gotovo jednakim učinkom [6].

3.4.4 Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je proces filtriranja kroz membranu promjera otvora od 2 nm do 100 nm. Membrane koje se iskorištavaju za ultrafiltraciju proizvode se na bazi prirodnih ili sintetičkih makromolekularnih tvari. Ultrafiltracijskim postupkom iz vode je moguće izdvojiti bakterije, viruse, proteine, pigmente i slično. Radni tlak ne prelazi 5 bara. Kako se veličina otvora na membrani smanjuje na manje od 1 μm , diferencijalni tlak potreban za stvaranje prihvatljive brzine protoka se povećava [6].

3.4.5 Mikrofiltracija

Mikrofiltracija pokriva područje između ultrafiltracije i klasične filtracije, a primjenjuje se u postupku obrade vode u sustavima optočnog vodenog hlađenja i u postupku predobrade vode u postrojenjima reverzne osmoze, nanofiltracije i ionskih izmjenjivača s prednostima koje ima postupak ultrafiltracije. Veličine pora na membranama za mikrofiltraciju iznose od 0,1 μm do 20 μm . Radni tlak je od 0,1 do 1 bar [6].

3.5 Predtretman

Predtretman vode nužan je da bi se uklonile velike čestice koje mogu dovesti do začepljenja filtra. U nastavku su navedeni pojedini predtretmani koje je nužno provesti da bi se uklonile veće čestice.

3.5.1 Postupak koagulacije i flokulacije

Koloidne čestice mogu se praktički odstraniti iz vode jedino povećanjem veličine čestice, odnosno povećanjem brzine taloženja na oko 2 do 4 m/h. U svrhu povećanja veličine koloidnih čestica neophodno je izbijanje naboja do ± 5 mV, jer se u ovom području električki nabijene čestice mogu približiti do 10 Å (10^{-6} mm), kada započinje djelovanje adsorpcijske sile van der Waals–London. Izbijanje naboja koloidnih čestica zove se koagulacija, a rast skoro neutralnih čestica u veće nakupine (flokule) zove se flokulacija. Bez koagulacije ne može nastupiti flokulacija, odnosno taloženje čestica, a samim procesom koagulacije ne možemo praktički odstraniti koloidne tvari iz vode. Za odvijanje procesa koagulacije doziraju se soli aluminija i željeza (Al^{3+} , Fe^{3+}). Potrebne količine koagulanata kreću se u rasponu od 10 do 15 g/m³ sirove vode.

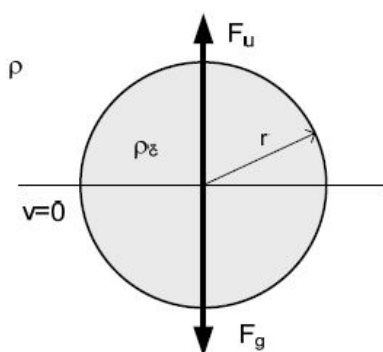
Nakon koagulacije spontano slijedi proces flokulacije. U praksi često je potrebno ubrzati proces stvaranja flokula dodatkom tzv. polielektrolita u količini 0,05 do 0,5 g/m³ [3].

Predtretman sirove vode može biti primijenjen da bi se poboljšala učinkovitost uklanjanja pojedinih tvari u vodi. Također se koristi da bi se poboljšao ili zadržao transmembranski protok te zadržalo čepjenje u optimalnim vrijednostima. Dva najčešća tipa predtretmana su primjena koagulanata i dodatak aktivnog ugljena u prahu (engl. *powdered activated carbon – PAC*). Metalni koagulanti ili PAC doziraju se u svježu vodu preko napojne linije gdje voda ulazi u spremnik za miješanje i koagulaciju. Vrijeme zadržavanja u spremniku kreće se od 5 min do otprilike 1 sat. U nekim konfiguracijama potopljenih membrana adsorbent ili koagulant je dodan direktno u membranski spremnik. Agregacija manjih čestica u veće čestice može smanjiti penetraciju različitih materijala uključujući koloidne i veće organske makromolekule u pore membrane.

3.5.2 Postupak sedimentacije

Postupci sedimentacije primjenjuju se za odstranjivanje suspendiranih tvari koje imaju dovoljnu gustoću i veličinu čestica da se definirano vrijeme istalože.

Da bi se uočio efekt sedimentacije treba razmotriti ravnotežu sila koje djeluju na česticu volumena V i gustoće ρ_c potopljenu u fluid gustoće ρ . Na česticu djeluje sila gravitacije F_g i sila uzgona F_u prema slici:



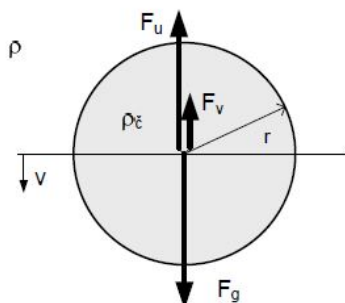
Slika 5. Djelovanje sile gravitacije i sile uzgona na česticu [3]

Razlika ovih sila, ukoliko je različita od nule, djeluje ubrzavajuće na česticu.

Ovisno o odnosu gustoće čestice i fluida, čestica će:

- se podizati ($\rho > \rho_c$)
- tonuti ($\rho < \rho_c$).

Pojavom rezultantne sile F_r i ubrzavanjem čestice pojavljuje se i sila otpora F_v . Uspostavom nove ravnoteže prestaje ubrzavanje čestice te se odvija gibanje pri konstantnoj brzini.



Slika 6. Djelovanje sile gravitacije, sile uzgona i sile otpora na česticu [3]

Brzina kojom će sedimentirati sferna čestica promjer d_c i gustoće ρ_c u fluidu gustoće ρ i dinamičkog viskoziteta μ dana je sljedećim izrazom.

$$v_c = \frac{g \cdot (\rho_c - \rho) \cdot d_c^2}{18 \cdot \mu} \quad (2)$$

3.5.3 Podešavanje pH vrijednosti

Vrijednost pH je mjera za kemijsku reakciju vode. Kemijska reakcija vode može biti neutralna, kisela ili lužnata. To ovisi o količini u vodi otopljenih kiselina i lužina odnosno o odnosu koncentracije vodikovih H^+ iona koji su nositelji kiselog svojstva i hidroksidnih OH^- iona koji su nositelji lužnatog svojstva otopine. Neutralna voda ima pH vrijednost 7. Pri većoj koncentraciji H^+ iona (vrijednost $pH < 7$) kemijska će reakcija vode biti kiselijska, a pri manjoj koncentraciji H^+ iona (vrijednost $pH > 7$) kemijska reakcija će biti lužnatijska.

Podešavanje pH vrijednosti sirove vode obavlja se doziranjem razrijeđenog natrijevog hidroksida (NaOH) kada su niske vrijednosti pH te doziranjem klorovodične kiseline (HCl) kada su visoke vrijednosti pH. Ove korekcije potrebno je obaviti prije membranske filtracije da bi zadržali pH unutar preporučenog radnog raspona za primijenjeni membranski materijal. Podešavanje pH vrijednosti posebno je važno za celulozne polimerne membrane, kod kojih se potrebna pH vrijednost kreće između 5 i 8 [7].

3.5.4 Predoksidacija

Za otklanjanje otopljenih iona u membranskoj filtraciji potrebna je prethodna oksidacija (predoksidacija). Korištenjem predoksidacije nastoji se izbjeći taloženje otopljenih iona kao što je željezo i mangan u membranu. Predoksidacija može biti izvedena aeracijom, podešavanjem pH vrijednosti da bude veća od 8 ili doziranjem kemijskih oksidanata kao što su klor (Cl), klorov dioksid (ClO_2), ozon (O_3) ili kalijev permanganat (KMnO_4). Prije primjene kemijskog oksidacijskog sredstva potrebno je provjeriti kompatibilnost membrane s oksidantom. Ako je membrana osjetljiva na pojedini oksidant, njegov rezidual mora biti uklonjen prije ulaska vode u membranu [7].

3.5.5 Ostali predtretmani

Sadašnji smjer razvoja usmjeren je prema daljnjoj integraciji membrana u postrojenja za obradu voda posebno u razvoju predtretmana za niskotlačne membrane ($\text{TMP} < 1\text{--}2$ bar). Neki predtretmani mogu se sastojati od procesa kao što je biofiltracija koja može smanjiti ukupno blokiranje membrane zbog redukcije odabranih organskih tvari u napojnoj struji [8].

3.6 Analiza prikazanih tehnologija

Odabir ispravne tehnologije za uklanjanje organskih i anorganskih koloidnih disperzija nije jednostavan proces te postoji mnogo dostupnih tehnologija za filtraciju vode. Kako filtri s granuliranim filtracijskim materijalom zauzimaju relativno velik prostor, a cijena membranskih filtara u posljednje vrijeme sve više opada, za obradu sirove jezerske vode odabire se membranska filtracija s koagulacijskim predtretmanom. Također, od dostupnih membranskih tehnologija za obradu predmetne vode najpogodnija je ultrafiltracija. U ovom slučaju nanofiltracija nije prikladna jer nam nije potrebna takva finoća separacije, a mikrofiltracijom se ne bi postigla zahtijevana kvaliteta obrađene vode pogodna za daljnju obradu ionskim izmjenjivačima.

4. MEMBRANSKA TEORIJA

4.1 Uvod

Volumetrički fluks sirove vode (J) direktno je proporcionalan transmembranskom tlaku (Δp) i obrnuto proporcionalno viskoznosti (μ) i hidrauličnom otporu (R_m). Volumetrički fluks sirove vode (J) dobiven je modificiranjem Darcyevog zakona.

$$J = \frac{Q_{total}}{A} = \frac{\Delta p_{TMP}}{\mu R_m} \quad (3)$$

R_m predstavlja ukupni otpor membrane koji nastaje prodorom vode kroz čistu membranu i dimenzija mu je recipročna duljina. Prema jednadžbi (3) povećanjem transmembranskog tlaka (Δp) a smanjenjem viskoznosti (μ) doći će do povećanja volumenskog toka (Q_{total}). Protok sirove vode smanjuje se povećanjem viskoznosti. Jedinica za fluks je litara vode po kvadratnom metru membrane i po satu tj., L/(m² h).

U uvjetima laminarnog strujanja, volumetrijski protok vode Q_{1pore} preko jedne cilindrične pore polumjera r_p i duljine pore Δz_{pore} može se modelirati koristeći Poiseuilleov zakon (4) [8].

$$Q_{1pore} = \frac{\pi r_p^4}{8\mu} \frac{\Delta p_{TMP}}{\Delta z} \quad (4)$$

Treba primijetiti da je $\Delta p/\Delta z$ gradijent tlaka preko membranske pore. Zbog toga što pore u komercijalnim membranama nisu savršeno cilindrične, često se u jednadžbu (4) uvodi bezdimenzijski iskustveni faktor zavojitosti τ . Ukupni volumetrijski protok Q_{total} dobiva se dijeljenjem jednadžbe (4) s faktorom τ , ili množenjem površine membrane A s gustoćom pora ρ_{pore} (broj pora po jediničnoj površini membrane) [7].

$$Q_{total} = \frac{\pi r_p^4}{8\mu\tau} \frac{\Delta p_{TMP}}{\Delta z} = A\rho_{pore} \quad (5)$$

Sukladno Darcyevom zakonu (3) ukupni otpor membrane može biti prikazan kao:

$$R_m = \frac{8\tau\Delta z}{\pi r_p^4 \rho_{pore}} \quad (6)$$

Najvažniji faktor koji utječe na otpor membrane je radijus pora r_p .

Transmembranski tlak (TMP) može se izračunati poznavanjem vrijednosti ulaznog tlaka (p_i), vanjskog tlaka (p_o) i tlak permeata (p_p) prema sljedećoj jednadžbi:

$$\Delta p_{TMP} = \frac{p_i + p_o}{2} - p_p \quad (7)$$

Permeabilnost (K) je odnos membranskog fluksa i TMP-a

- U radnom području fluksa i TMP-a su u linearnoj vezi
- Prelaskom kritičnog fluksa, gubi se linearnost

$$J = \frac{\Delta p_{TMP}}{\mu \cdot R_m} \quad (8)$$

$$K = \frac{J}{\Delta p_{TMP}} \quad (9)$$

gdje su:

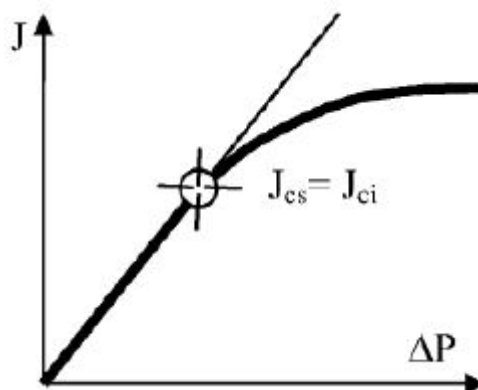
K - permeabilnost membrane, $L \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot bar^{-1}$

J - volumetrički fluks sirove vode, $L \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$

TMP - transmembranski tlak, bar

μ - dinamička viskoznost, Pa s

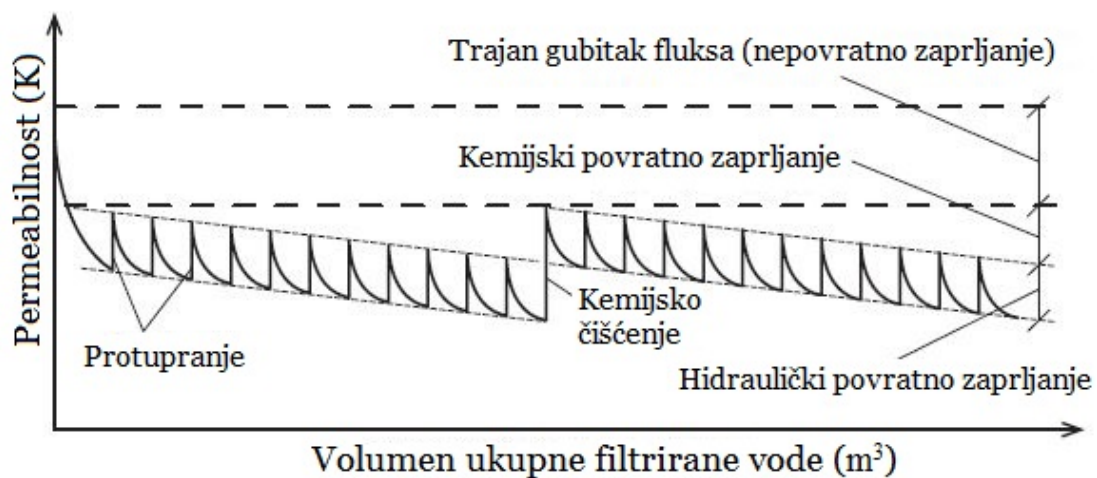
R_m - ukupni otpor membrane, m^{-1}



Slika 7. Odnos fluksa i TMP-a [4]

Promjena karakteristike permeabilnosti:

- Tijekom pogona dolazi do nakupljanja suspendiranih tvari i eventualno nataloženih soli što rezultira smanjenjem permeabilnosti membrane i narušavanja inicijalnih radnih karakteristika [4].
- Na intenzitet nakupljanja suspendiranih tvari može se utjecati uspostavljanjem tangencijalnog toka, čime se može postići odgoda potrebe za regeneracijom membrane [4].



Slika 8. Promjena specifičnog fluksa tijekom filtracije sirove vode [8]

Faktor konverzije (Y)

(engl. *recovery, conversion*)

$$Y = \frac{Q_p}{Q_u} \quad (10)$$

Q_u – protok ulazne zahvaćene vode ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

Q_p – protok permeata ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

Q_k – protok koncentrata ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

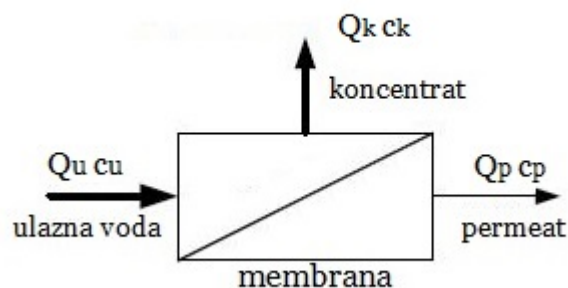
Faktor zadržavanja ili separacije (R)

$$R(\%) = \frac{c_u - c_p}{c_u} \times 100 = \left(1 - \frac{c_p}{c_u}\right) \times 100 \quad (11)$$

c_p – koncentracija tvari u permeatu

c_u – koncentracija tvari u ulaznoj vodi

Bilanca tokova i tvari na membrani



Slika 9. Prikaz bilance tokova i tvari na membrani

$$Q_u \cdot c_u = Q_p \cdot c_p + Q_k \cdot c_k \quad (12)$$

Q_u – protok ulazne zahvaćene vode ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

Q_p – protok permeata ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

Q_k – protok koncentrata ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

c_u – koncentracija tvari u ulaznoj vodi

c_p – koncentracija tvari u permeatu

c_k – koncentracija tvari u koncentratu

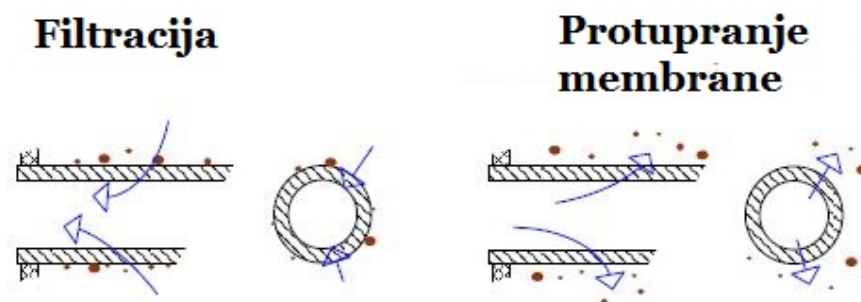
Terminologija membranskog procesa:

- Homogena membrana je membrana koja ima konzistentnu morfologiju i transportna svojstva duž poprečnog presjeka
- Lumena je rupa ili šupljina u centru membrane sa šupljim vlaknima
- Permeat je voda i propustljive komponente što prolaze kroz membranu
- Retentat je otopina koja sadržava vodu i nepropustljivu komponentu koja se zadržava na napojnoj strani semipermeabilne membrane
- Zaprljanje je proces koji rezultira gubitkom performansi membrane uslijed taloženja suspendiranih čestica na površinu membrane ili taloženja na rubovima samih pore
- Gustoća pakiranja membranskog elementa je odnos ukupne površine membrane kroz bruto volumen cijelog elementa
- Faktor konverzije ili iskorištenje (sirove vode) je odnos prerađene vode i sirove vode

4.2 Smjer strujanja filtracije

4.2.1 Smjer strujanja izvana prema unutra

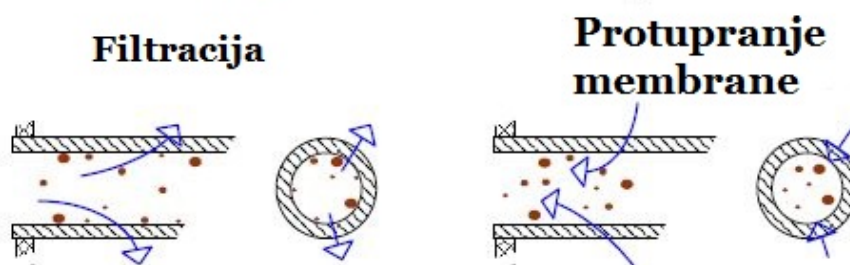
Prednost ovog smjera strujanja očituje se pri filtraciji vode bogate visokim sadržajem suspendiranih tvari. Svi komercijalno dostupni moduli sa spiralnim namotajem imaju smjer strujanja izvana prema unutra. Uronjeni su u sirovu vodu bez prisustva pretlaka, gdje sirova voda dolazi u doticaj s površinom membrane. U središnjoj cijevi postavljen je niži tlak od vanjskog tlaka i permeat je prikuplja u središnjoj cijevi. Moduli koji koriste ovaj smjer strujanja često se čiste zrakom. Čišćenje se izvodi sa suprotne strane od filtracije. Moguće da je izvedeno kao pulsiranje zraka ili kao kontinuirani pritisak zraka.



Slika 10. Smjer strujanja izvana prema unutra [4]

4.2.2 Režim iznutra prema van

Smjer strujanja unutra prema vani koriste moduli sa šupljim vlaknima kako bi se zadržao ujednačena brzina strujanja kroz središnju cijev. Praktički je nemoguće postići dovoljno veliku brzinu strujanja da bi spriječilo stvaranja. Koriste se za filtriranje vode s malo suspendiranih tvari ($> 50 \text{ mg/L}$). Vlakna se mogu djelomično obnoviti pomoću protupranja. Čišćenje se izvodi u suprotnom smjeru od smjera filtracije.



Slika 11. Smjer strujanja iznutra prema van [4]

4.3 Smanjenje produktivnosti membrane

4.3.1 Koncentracijska polarizacija

Koncentracijska polarizacija je akumulacija zadržanih otopljenih tvari tj., koncentriranje otopljenih tvari neposredno uz membranu uzrokujući da koncentracija blizu površine bude veća od koncentracije u otopini. Kada se nametne transmembranski tlak, otopljene tvari se prenose do membrane i akumuliraju kod površine membrane.

Akumulacija otopljenih tvari stvara koncentracijski gradijent što uzrokuje da se one vrte u otopinu. Pri stacionarnom stanju konvekcija čestica prema površini membrane je u ravnoteži s difuzijskim povratnim tokom prema otopini. Pri stacionarnom stanju, jednodimenzionalna bilanca mase prikazana je sljedećom jednačbom (13):

$$JC - D \left(\frac{dC}{dy} \right) = 0 \quad (13)$$

U prethodnoj jednačbi (13) J predstavlja fluks permeata, C koncentraciju otopljenih tvari i D difuzivnost otopljenih tvari (difuzijski koeficijent). Integracijom prethodne jednačbe po cijelom graničnom sloju dobivamo:

$$J = \frac{D}{\delta_p} \ln \left(\frac{C_w}{C_b} \right) = K_p \ln \left(\frac{C_w}{C_b} \right) \quad (14)$$

, gdje δ_p predstavlja debljinu polarizacijskog graničnog sloja, C_w koncentraciju otopljenih tvari na površini membrane, C_b koncentraciju otopljenih tvari u masi otopine izvan graničnog sloja, a K_p koeficijent prijenosa tvari ($K_p = D/\delta_p$). Kada se koncentracija otopljenih tvari na površini membrane C_w približava određenoj maksimalnoj vrijednosti C_m , dobiva se granična vrijednost fluksa J_{\lim} u skladu sa sljedećim izrazom:

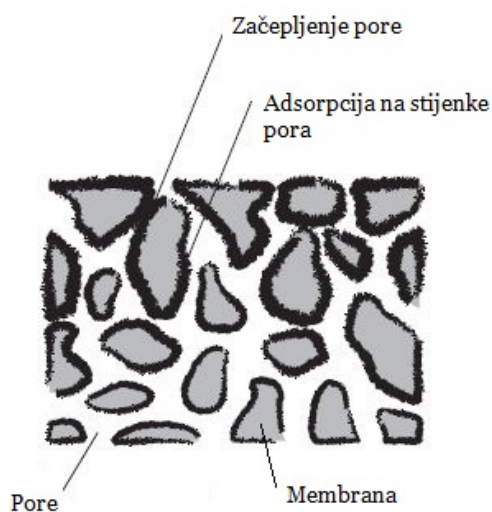
$$J_{\lim} = K \ln \left(\frac{C_m}{C_b} \right) \quad (15)$$

4.3.2 Blokiranje membrana

Fenomen blokiranja membrana često se definira kao postupno smanjenje protoka obrađene vode pri konstantnom tlaku izazvan adsorpcijom ili taloženjem suspendiranih tvari unutar membranskih pora ili na površini membrane. Mehanizmi blokiranja kategorizirani su kao adsorpcija na stijenke pora, blokiranje pora i stvaranje kolača. Adsorpcija unutar pora i blokiranje pora su unutarnji mehanizmi blokiranja membrana, dok se stvaranje kolača javlja kao vanjsko blokiranje [7].

4.3.2.1 Adsorpcija na stijenke pora

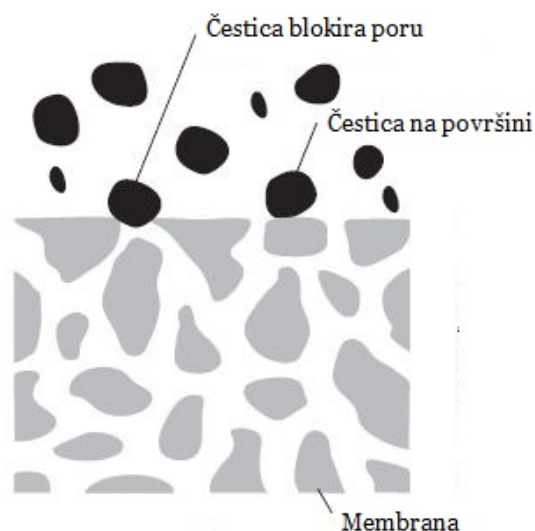
Adsorpcija na stijenke pora javlja se kada je promjer otopljenih tvari manji od promjera pora. Čestice se tada talože na stijenka pora duž njihove cijele duljine. Nastalo smanjenje pora mijenja cjelokupni volumen pora smanjujući njihov promjer dok ukupni broj pora ostaje konstantan. Promjena volumena pora proporcionalna je volumenu filtrata. Hidraulički otpor povećava se kao rezultat taloženja čestica unutar pora.



Slika 12. Prikaz adsorpcije čestica na stijenke pora

4.3.2.2 Blokiranje pora

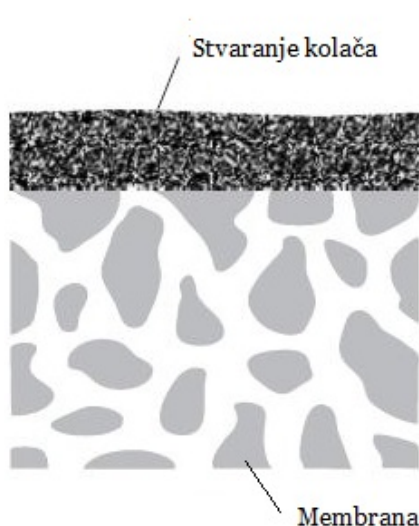
Kada suspenzija sadržava otopljene tvari promjera otprilike jednakog promjeru membranskih pora nastupa blokiranje pora. Volumen pora smanjen je blokiranjem individualnih pora, stoga dolazi do smanjenja ukupnog broja pora, no nema efekta na promjer pora. Kao i kod adsorpcije na stijenke pora, nastala promjena volumena pora proporcionalna je volumenu filtrata



Slika 13. Prikaz blokiranja pora

4.3.2.3 Stvaranje kolača

Stvaranje kolača nastupa kada se u suspenziji nalaze otopljene tvari koje su prevelike da bi ušle u pore. Povećanje mase čestica koje se talože na površini proporcionalno je volumenu filtrata. Formiranje kolača pruža dodatni otpor što povećava pogonsko vrijeme i uzrokuje povećanje transmembranskog tlaka, odnosno smanjenje fluksa permeata kod rada pri konstantnom tlaku.



Slika 14. Prikaz stvaranja kolača

4.3.2.4 Ukupni otpori membrane

Otpori membrane modeliraju se kao serijski otpori. Koristeći Darcyev zakon, smanjenje fluksa jednostavno možemo prikazati kao:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p_{TMP}}{\mu(R_m + R_t)} \quad (16)$$

, gdje je J fluks permeata, A je površina membrane, V je volumen permeata, t je pogonsko vrijeme, Δp_{TMP} pad transmembranskog tlaka, μ je dinamička viskoznost vode, R_m je ukupni otpor membrane, i R_t ukupni otpor blokiranja.

Ukupni otpor blokiranja R_t dobiva se zbrajanjem svih otpora uzrokovanih pojedinim mehanizmima blokiranja:

$$R_t = R_{cp} + R_a + R_b + R_c \quad (17)$$

R_{cp} – otpor uzrokovan koncentracijskom polarizacijom, m^{-1}

R_a – otpor uzrokovan adsorpcijom na stijenke pora, m^{-1}

R_b – otpor uzrokovan blokiranjem pora, m^{-1}

R_c – otpor uzrokovan stvaranjem kolača, m^{-1}

Za izračunavanje otpora stvaranja kolača koristimo Kozenyevu jednadžbu (18):

$$R_c = \frac{36\kappa_K (1-\varepsilon)^2 \delta_C}{\varepsilon^3 d_\xi^2} \quad (18)$$

Gdje je:

κ_K - Kozenyev koeficijent (obično je 5), m^{-1}

ε - poroznost kolača, -

δ_C - debljina sloja kolača, m

d_ξ - promjer zadržanih čestica, m

U izravnoj filtraciji (engl. *dead-end filtration*) debljinu sloja kolača u funkciji vremena moguće je izračunati iz toka mase čestica prema površini membrane, uz pretpostavku da se povratna migracija čestica zbog difuzije može zanemariti [8]:

$$\delta_c(t) = \frac{CV}{\rho_p A(1 - \varepsilon)} \quad (19)$$

$\delta_c(t)$ – debljina sloja kolača u vremenu t , m

C – koncentracija čestica, mg/L

V – volumen filtrirane napojne vode, m³

ρ_p – gustoća čestica, kg/m³

A – površina membrane, m²

5. ULTRAFILTRACIJSKA TEHNOLOGIJA

5.1 Materijali membrane

Najčešći materijali za membrane su ili organski polimeri kao što je polipropilen (PP) ili poliviniliden fluorid (PVDF) ili keramički materijali. Svaki materijal ima svoje prednosti i nedostatke u pogledu rada i održavanja što treba uzeti u obzir pri odabiru membrane za ultrafiltracijsku primjenu.

5.1.1 Polimerne membrane

Polimerne membrane izrađene su od celuloznog estera ili sintetičkog polimera kao što je akrilat ili polisulfon. Karakteristike tih membrana prikazane su u sljedećoj tablici:

Tablica 4. Prikaz materijala polimerne membrane [7]

Materijal membrane	Tip membrane	Hidrofobnost	Tolerancija na oksidante	pH područje	Otpornost na blokiranje
PVDF	MF/UF	Modificirana hidrofilnost	Veoma visoka	2–11	Izvrсна
PP	MF	Blaga hidrofilnost	Niska	2–13	Prihvatljiva
Polietersulfon(PES)	UF	Velika hidrofilnost	Velika	2–13	Veoma dobra
Polisulfon (PS)	UF	Modificirana hidrofilnost	Umjerena	2–13	Dobra
Celulozni acetat (CA)	UF	Prirodna hidrofilnost	Umjerena	5–8	Dobra

Hidrofilni materijali imaju specijalni afinitet prema vodi, voda se širi na sve strane i postiže maksimalan kontakt.

Hidrofobni materijali prirodno odbijaju vodu, formirajući kapljice na površini materijala.

Ove membrane su lagane, tanke i zauzimaju malo prostora. Mogu se naći u mnogim konfiguracijama, od modula u obliku šupljih vlakana, modula u obliku spiralnog namotaja do modula na principu filtera preše.

Membrane od celuloznog estera su hidrofilne i također su otporne na blokiranje uzrokovano prisutnošću organskih tvari koje se nalaze u napojnoj vodi.

One su u stanju izdržati promjene u pH-vrijednosti u rasponu od 4 do 8, iako se životni vijek membrane produljuje u radu kod pH-vrijednosti između od 5,5 i 6 i pri temperaturama do 50 °C.

5.1.2 *Celulozne membrane*

Celulozni materijali toleriraju klor samo u malim koncentracijama, obično vrijednosti manje od 1 mg/L. Međutim, čak i takve niske koncentracije klora doprinose oksidaciji materijala membrane. Ipak, u nekim slučajevima klor je nužan za kontrolu biološkog rasta na membrani. Većina sintetičkih membrana za obradu voda su hidrofobne. One konstantno moraju biti vlažne ili ispunjene sa sredstvom za ovlaživanje. Ako se dopusti da se potpuno osuše, mogu nastati promjene u strukturi koje uzrokuju gubitak željenog fluksa.

5.1.3 *Membrane pripravljene iz polisulfona*

Polisulfonske membrane su jedne od najšire korištenih membranskih materijala u mikrofiltraciji (MF) i ultrafiltraciji (UF) zbog njihove relativno visoke tolerancije na pH i otpornosti na oksidante. Toleriraju pH raspon od 2 do 13 te mogu podnijeti visoke temperature do 75 °C. Veoma dobro su otporne na oksidaciju klorom i ostalim oksidantima korištenim u obradi voda. Također, još se često koriste kao materijali za membrane PVDF i PES. Razvoj novih membranskih materijala usmjerava se na povećanje njihove otpornosti prema oksidaciji i hidrolizi.

5.1.4 *Keramičke membrane*

Keramičke membrane dobivene su sinteriranjem anorganskog materijala u krhaki keramički oblik. Konstrukcijski materijali mogu biti aluminijev oksid, titanijev dioksid, cirkonijev dioksid, ili ugljični kompozit. Keramičke membrane su deblje od organskih membrana te su obično oblikovane u jednom komadu od cjevastih membrana.

Keramičke membrane mogu imati veći otpor pri prijenosu vode kroz membranu i zbog toga zahtijevaju visok transmembranski tlak da bi se zadržao željeni fluks.

Međutim, često ih je lakše održavati i čistiti nego organske polimerne membrane što može rezultirati nižim operativnim troškovima. Keramičke membrane vrlo su otporne na promjene pH-vrijednosti, općenito u rasponu od 0 do 14.

Također su u mogućnosti podnijeti visoke temperature (ponekad i više od 100 °C) i veoma visoke tlakove. Keramičke membrane mogu održavati veoma visoke flukseve produktne vode tijekom rada, pod uvjetom da su odgovarajuće procedure čišćenja upotrijebljene [7].

5.2 Karakterizacija membrane

Razlog za karakterizaciju membrane je predviđanje performansi membranskog sustava temeljeno na izmjerenim karakteristikama. Ako su određene membranske karakteristike poznate, odabir membrane prikladne za određenu upotrebu je bitno olakšan.

Potencijalna svojstva membrane su njezine morfološke karakteristike, kao što je poroznost na površini, veličina pora, oblik pora i hrapavost površine membrane.

Osim morfoloških karakteristika, važne su i karakteristike membrane koje se mogu izmjeriti u njezinom radu. Jedna od tih temeljnih karakteristika je fluks čiste demineralizirane vode kroz novu membranu. Nekorištena membrana koja pokazuje visoki fluks čiste demineralizirane vode mogla bi biti dobar kandidat za rad pri niskim tlakovima jer se tako mogu postići uštede u energiji. Međutim, ovo svojstvo također može indicirati neadekvatnu separaciju određenih otopljenih tvari, stoga se ova karakteristika pri procjeni performansi membrane ne može koristiti bez poznavanja ostalih karakteristika kao što su poroznost, zakrivljenost pora, debljina aktivnog sloja i dr.

5.3 Moduli membrane

5.3.1 Uvod

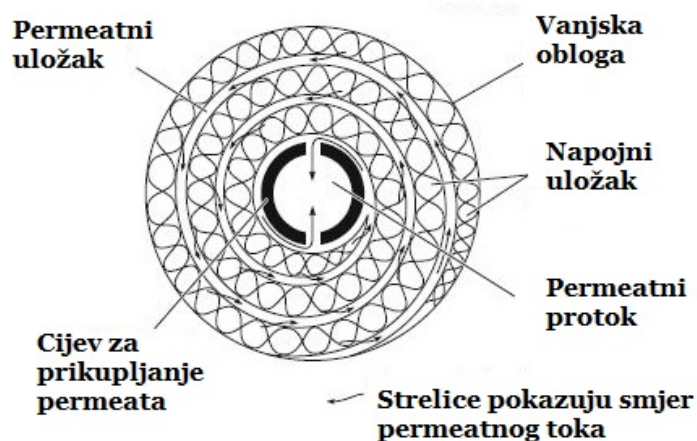
Za obradu voda za industrijske svrhe, nekoliko je komercijalno dostupnih modula membrane. Najpopularnije geometrije su:

- Modul sa spiralnim namotajem (engl. *spiral wound*)
- Modul sa cjevastom membranom (engl. *tubular*)
- Modul sa šupljim vlaknima (engl. *hollow fiber*)
- Modul na principu filter preše (engl. *plate and frame*)
- Kazetni modul (engl. *cassete*)

U praksi se najviše koriste moduli u obliku spiralnog namotaja, cijevni moduli i moduli sastavljeni od šupljih vlakna.

5.3.2 Modul sa spiralnim namotajem

Razvijen je za industrijske primjene od strane Gulf General Atomic. Modul sa spiralnim namotajem sastoji se od namotaja membrane i napojnog uložka oko središnje cijevi za prikupljanje permeata. Napojni uložak (engl. *feed spacer*) nalazi se između presavijenih membrana formirajući tako membranski sendvič. Sirova voda aksijalno dolazi do modula preko duljine elemenata. Dio sirove vode koja prođe kroz membranski namotaj odvođi se prema izlazu preko središnje cijevi. Membrane sa spiralnim zavojem koriste elemente "tangencijalni tok" tehnologije. Zbog njihove konstrukcije one su proizvedene u različitim konfiguracijama s varirajućom duljinom, promjerom i materijalom membrane. Svrha napojnog umetka je osigurati prostor za protok vode između površina membrana i osigurati ujednačen protok između membranskih razina. Sirova voda putuje kroz kanale tangentno preko duljine elementa. Ukupna površina membrana kreće se od 0.2 do 1 m² [7].



Slika 15. Poprečni presjek modula sa spiralnim namotajem [7]

Prednosti:

- Dolazi u mnogim konfiguracijama s mnogo različitih umetka, tipova membrana, duljina i promjera što dopušta da pristaje u raznim primjenama
- Jednostavno održavanje

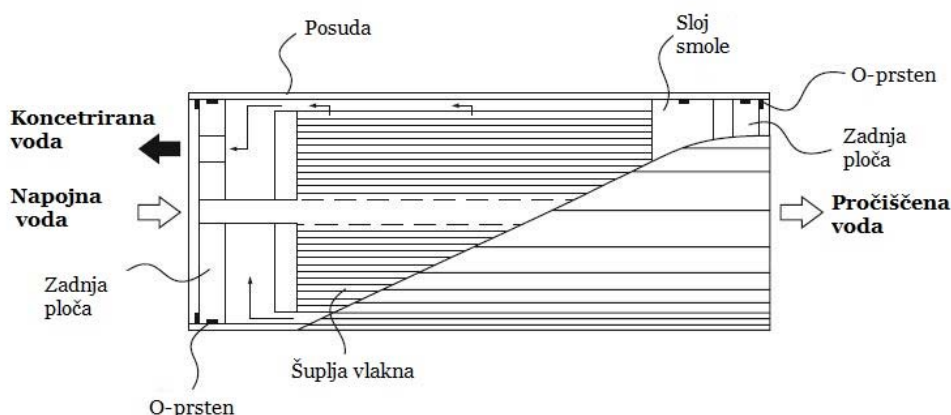
Nedostaci:

- Spiralni elementi ne mogu podnijeti mehaničko čišćenje kao na primjer cjevasti elementi
- Manja gustoća pakiranja od šupljih vlakana
-

5.3.3 Modul sa šupljim vlaknima

Modul sa šupljim vlaknima sastoji se od nekoliko stotina do nekoliko tisuća vlakana. Vlakna su vezana na svakom kraju sa epoksidnom ili uretanskom smolom. Sirova voda ulazi u modul preko središnje cijevi te se aksijalno kreće prema stijenci modula. Promjer vlakana kreće se od 0,4 do 1,5 mm. Visoka čvrstoća vlakana omogućuje pouzdano protupranje. Postoji načelno dva različita režima protoka u ultrafiltracijskim modulima sa šupljim vlaknima: režim iznutra prema van i režim izvana prema unutra. Usporedbom modula sa spiralnim namotajem i modula sa šupljim vlaknima iste veličine, modul sa šupljim vlaknima sadrži 10 puta više membranske površine [7].

Budući da voda protječe kroz koncentrične kanale ili lumene, membrana koja radi u režimu iznutra prema van omogućuje dobro hidrodinamičko ponašanje. Međutim, pri protoku izvana prema unutra (tangencijalni tok) teško je kontrolirati protok tj. dolazi do stvaranja mrtvih zona (engl. *dead-end zones*). U režimu izvana prema unutra otežano je ispiranje čestica s modula u usporedbi s režimom unutra prema van. Stoga jedina prednost režima izvana prema unutra su niži gubici kroz modul.



Slika 16. Modul membrane sa šupljim vlaknima [7]

Prednosti:

- Pri tangencijalnom toku velika je brzina filtracije
- Velika je pakirana gustoća membrane
- Vlakna mogu biti naknadno oprana
- Nizak transmembranski tlak, obično od 0,2 do 1,0 bar, no ponekad može doći do 3 bar u nekim slučajevima
- Nizak pad tlaka uzduž modula (0,1–1 bar)

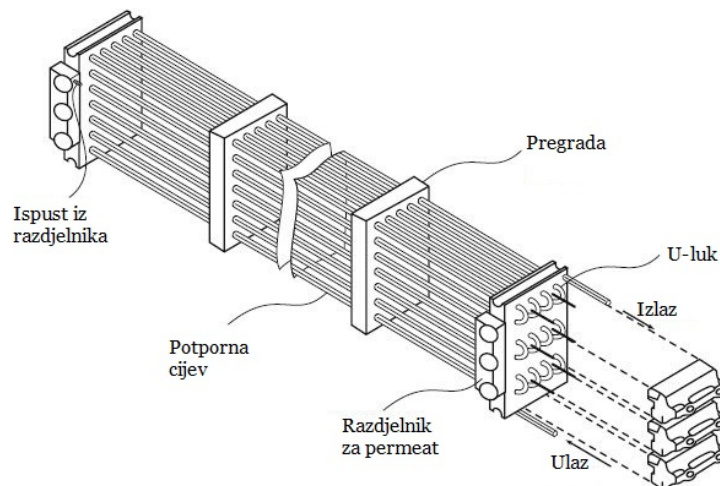
Nedostaci:

- Pri priključenju membrane u pogon obavezna je prethodna provjera
- Veliki broj vlakana u modulu može potencijalno predstavljati poteškoće u otkrivanju gubitka membranskog integriteta kod velikih postrojenja

5.3.4 Modul sa cjevastim membranama

Pretežito se koriste za ultrafiltraciju. Glavna prednost ovog modula membrana je velik otpor pri zaprljanju membrane a glavni nedostatak je visoka cijena. Sastoje se od mnogo malih cjevčica ugrađenih u veću cijev što tvori modul. Prvi proizvedeni moduli sa cjevastim membranama imali su kanale promjera od 2 do 3 cm, no u novije vrijeme. Kanali se izrađuju se od polimera ili od keramičkog materijala a glava cijev od nehrđajućeg čelika pojačanog plastikom [6].

Napojna voda koja je pod tlakom teče kroz unutarnju lumenu cijevi i permanentna voda se skupljana vanjskoj ljuski modula. Druga vrsta membranskog sustava je ona koja iskorištava fleksibilne tkane poliesterske cijevi što su proizvedene kao vertikalni znani kao zastori. U tom cjevastom sustavu zid nije glavna filtracijska barijera. Zbog velike brzine protjecanja fluida kroz kanale olakšana je kontrola zaprljanja membrane [7].



Slika 17. Modul sa cjevastim membranama [8]

Prednosti:

- Zbog velikog promjera kanala dobro obrađuje vodu s visokim sadržajem suspendiranih tvari
- Visokim brzinama protjecanja kroz membranu (do 5 m/s) kontrolira se zaprljanje
- Veliki promjer kanala dozvoljava lako čišćenje, mehaničko čišćenje može biti primijenjeno u nekim slučajevima
- Keramičke cjevaste membrane daju dobru mehaničku čvrstoću

Nedostaci:

- Veliki investicijski troškovi
- U usporedbi sa ostalim modulima pakirana gustoća je manja

5.3.5 Odabir modula membrane

Da bi odabrali najpogodniji modul membrane za određenu membransku separaciju uzima se u obzir mnogo faktora. Investicijski trošak je važan i teško ga je procijeniti. Stvarna prodajna cijena istog tipa membrana široko varira, zavisi o primjeni. Moduli s spiralnim namotajem za reverznu osmozu proizvode se od tri ili četiri velika proizvođača u velikim količinama što u konačnici smanjuje cijenu. Slični moduli koriste se za ultrafiltraciju no njim proizvode manji broj proizvođača te je zato cijena u konačnici veća.

Moduli s šupljim vlaknima su znatno jeftiniji po kvadratom metru membrane za razliku od membrane sa spiralnim zavojem no da bi bili ekonomsko isplativi moraju biti proizvedeni u velikim količinama da bi se opravdala cijena razvoja i izrade rotacijskim oblikovanjem te konstruiranjem opreme modula.

Sljedeća dva faktora pri odabiru tipa membrane je kontrola koncentracijske polarizacije i otpor zaprljanja membrane. Kontrola koncentracijske polarizacije je bitna kod separacije u tekućinama kod reverzne osmoze i ultrafiltracije.

Bitan faktor pri odabiru membrana je mogućnost izrade materijala membrane u jednom komadu. Membrane za module spiralnim zavojem i module za cjevaste membrane izrađuju se u jednom komadu dok membrane za module sa šupljim vlaknima nije moguće izraditi u jednom komadu.

Zbog problema sa zaprljanjem moduli sa šupljim vlaknima nisu pogodni za ultrafiltracijske primjene. Moduli sa cjevastim membranama najpogodniji su za obradu vode sa visokim sadržajem suspendiranih čestica. Međutim, u posljednje vrijeme došlo je do razvoja membrana sa spiralnim namotajem te je povećan otpor pri zaprljanju. Membrane sa spiralnim zavojem polako istiskuju cjevaste membrane zbog manje cijene.

Procjena troška proizvodnje modula dana je u sljedećoj tablici [9].

Tablica 5. Parametri za dizajn modula membrane [9]

Parametar	Šuplja vlakna	Spiralni zavoj	Cjevasti
Proizvodni trošak (US\$/m ²)	5–20	5–100	50–200
Kontrola zaprljanja koncentriranom polarizacijom	Loše	Umjereno	Veoma dobro
Pad tlaka na permeatnoj strani	Visoko	Umjereno	Nisko
Prikladnost za pogone pri visokim tlakovima	Da	Da	Granično
Limitirano na specifični tip membranskih materijala	Da	Ne	Ne

5.4 Protupranje membrane

5.4.1 Protupranje membrane

Za kontrolu taloženja i akumulacije tvari na površini membrane potrebno je provesti protupranje membrane. Za razliku od potrebnog vremena za filtraciju, za ciklus protupranja potrebno je samo nekoliko minuta. Za protupranje obično se koristi voda permeata ili zrak. Tekućina se koristi za membrane koje imaju smjer strujanja iznutra prema vani. Za većinu sustava protupranje kreće kad transmembranski tlak prijeđe određenu vrijednost. Kod sustava niskih tlakova, protupranje se izvodi svakih 30 min do 120 min pogona i traje 1 do 5 min [9].

Trenutni trend pranja ide prema spajanju kemijskog čišćenja i protupranja. Klor se često upotrebljava pri koncentracijama od otprilike nekoliko stotina mg/L za čišćenje površine membrane.

5.4.2 Protupranje zrakom

Protupranje zrakom koriste sustavi niskog tlaka sa smjerom strujanja kroz membranu izvana prema unutra. Protupranje obično započinje svakih 30 do 60 min i traje približno 2 do 3 min.

Tijekom tog vremena membrana nije u pogonu. Zrak se oslobađa pri relativno velikom tlaku (6 do 7 bar) kroz unutarnju središnju cijev membrane. Nakon pranja otvara se ventil za otpadnu vodu, zrak pod tlakom ulazi u membranu od iznutra prema van pri čemu ekspandira 6 do 7 puta. Protupranje zrakom izvodi se pulsiranjem zraka svakih 2 do 3 sekunde. Pulsiranjem zraka dobivaju se dobri rezultati pri čišćenju membrane. Nakon pranja zrakom u membranu ulazi permeat za čišćenje nataloženih tvari. Taj proces traje otprilike 30 sekundi. Voda za ispiranje se potom isprazni i membrana je spremna za ponovnu upotrebu.

5.4.3 Postupci za regeneraciju membrane

- Kemijski potpomognuto protupranje (CEB)
- Intenzivno kemijsko čišćenje membrana (CIP)

5.4.3.1 Kemijski potpomognuto protupranje (CEB)

Postupak CEB provodi se nakon mehaničkog pranja filtratom uvođenjem kemijskog sredstva za čišćenje tako da se postigne željena pH-vrijednost i na način da se sredstvo uvede u membrane pomoću crpke za protupranje. Nakon što se kemijsko sredstvo u željenoj koncentraciji uvede u membranski element, zadržava se 10 do 30 minuta. Nakon toga se ponovno obavlja protupranje filtratom te je modul spreman za rad.

Kemijska sredstva za pranje su:

Kiselina – za uklanjanje kamenca i drugih mineralnih nakupina, koristi se HCl, H₂SO₄ i sl.

Lužina – za uklanjanje organskih nakupina, koristi se NaOH i sl.

Hipoklorit – mikrobiološko čišćenje, koristi se uglavnom otopina NaOCl

Učestalost je svakih 10–500 mehaničkih pranja, sredstvo se mijenja sukcesivno, prema potrebi [4].

5.4.3.2 Intenzivno kemijsko čišćenje membrana (CIP)

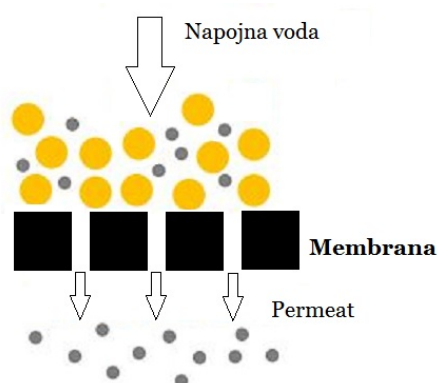
Intenzivno kemijsko pranje (CIP) provodi se u pravilu samo iznimno, u slučaju kad se propustilo napraviti pravodobni CEB i kod nemarnog upravljanja uređajem. Moguće su iznenadne promijene kvalitete ulazne vode koje bi dovele do potrebe za intenzivnim pranjem. Za potrebe pranja priprema se veća količina sredstva koje se cirkulira preko membrane [4].

5.5 Membranski filtracijski procesi

Postoje dva glavna načina rada membranske filtracije: izravna filtracija i tangencijalni tok. Mnogi filtracijski procesi koriste izravnu filtraciju gdje je smjer strujanja sirove vode okomit na površinu membranskog filtra.

5.5.1 Izravna filtracija

Najčešći oblik filtracije je izravna filtracija (engl. *dead-end filtration*). Kod izravne filtracije sirova voda prolazi kroz površinu filtra pogonjena odgovarajućim tlakom. Čestice ostaju na površini filtra dok filtrirana voda prolazi kroz filter. Zadržane čestice akumuliraju se na površini filtra i postupno povećavaju otpor pri prolazu vode kroz filter. To rezultira padom protoka vode kroz membranu. Da bi zadržali prijašnje performanse tj. odgovarajući protok vode nužno je pristupiti čestom pranju membranskog filtra. Zato se kod većih postrojenja često ugrađuju mehanička samoispirajuća sita (predfilter). Izravna filtracija je serijski proces te je veoma korisna tehnika za uklanjanje suspendiranih tvari. Sastoji se od dvije struje; napojne struje (sirova voda koja ulazi u filter) i struje permeata (struja koja izlazi iz filtera). Sirove vode s malim sadržajem suspendiranih tvari ($< 50 \text{ mg/L}$) koriste režim izravne filtracije.

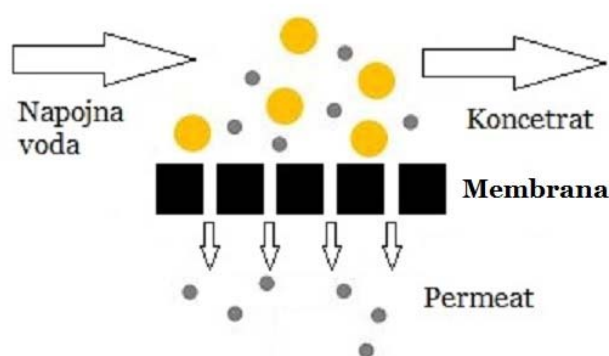


Slika 18. Prikaz izravne filtracije

5.5.2 Tangencijalna filtracija

Kod tangencijalne filtracije (engl. *cross-flow filtration*) sirova voda prolazi duž membrane. Konstantan turbulentni protok duž površine membrane sprječava akumulaciju tvari na njezinoj površini. Razlika tlaka duž elemenata pogoni vodu kroz membranu (permeat) dok čestice što zaostaju (koncentrat) nastavljaju prolaziti duž površine membrane. Proces se zove tangencijalni tok jer su struja sirove vode i struja koncentrata okomita na struju permeata.

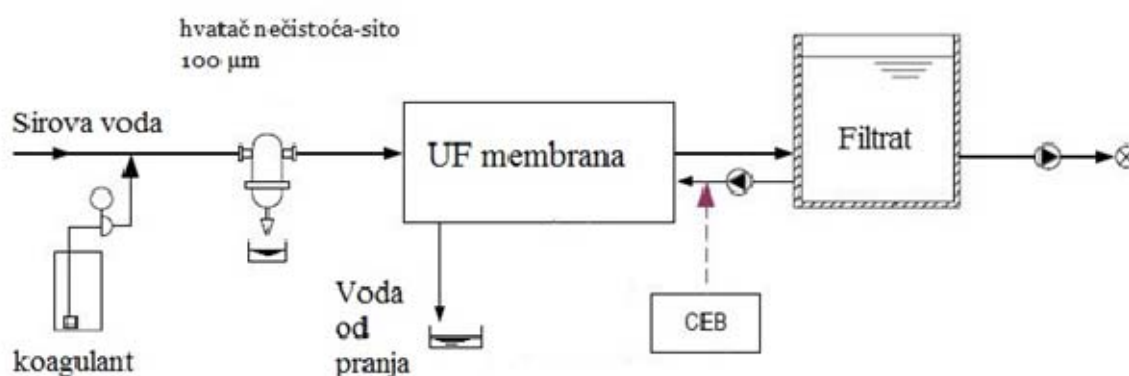
Dok izravna filtracija ima dvije struje, tangencijalna filtracija ima tri struje; napojna struja (svježa voda koja ulazi u element), permeatna struja (obrađena voda) i koncentrat (voda sa zaostalim česticama). Tangencijalna filtracija pogodna je za filtraciju sirove vode s velikom koncentracijom suspendiranih tvari. Tok sirove vode i tok koncentrata pomaže očuvati membransku površinu čistom i slobodnom od akumuliranja tvari na površini membrane. Kod tangencijalne filtracije važne su brzine prolaza sirove vode da bi zadržali površinu membrane čistom od akumulirane tvari.



Slika 19. Prikaz tangencijalne filtracije

5.6 Elementi membranskog filtracijskog uređaja

Na sljedećoj slici prikazan je membranski filtracijski uređaj sa svim potrebnim elementima za pogon.



Slika 20. Svi potrebni elementi za nesmetan rad ultrafiltracijskog uređaja

6. PRORAČUN POSTROJENJA

Proračun je proveden pomoću programskog paketa iSD-inga System Design software.

6.1 Ulazni parametri

Kapacitet obrade	900 m ³ /h
Tip modula	Dizzer XL 1.5 MB 50
Tip postolja	T-Rack 3.0
Izvor vode	Površinska jezerska voda
Mutnoća vode	10 NTU
Suspendirane tvari	20 mg/L
DOC (otopljeni organski ugljik)	3 mg/L
Utrošak KmnO ₄	22 mg/L
pH vrijednost	8
Temperatura	14 °C
Električna provodnost	300 µS/cm
Ukupni alkalitet	1,8 mmol/L

6.2 Proračun filtra

Predtretman	Filtar (sito) < 100 μm
Ukupni broj modula	267
Broj membranskih jedinica	3
Broj modula po membranskoj jedinici	89
Ukupna filtracijska površina	$A = 13.350 \text{ m}^2$
Prosječni protok sirove vode	$Q_u = 977,7 \text{ m}^3/\text{h}$
Projektni kapacitet	$Q_p = 900 \text{ m}^3/\text{h}$
Faktor konverzije	$Y = 92,1 \%$
Filtracijsko vrijeme	$t_f = 45 \text{ min}$
Vrijeme ispiranja	$t_i = 50 \text{ s}$
Prosječni protok otpadne vode od protupranja	$Q_{BW} = 56,5 \text{ m}^3/\text{h}$
Prosječni protok otpadne vode nakon kemijski potpomognutog protupranja	$Q_{CEB} = 21,2 \text{ m}^3/\text{h}$
Prosječni ukupni protok otpadnih voda	$Q_{BW+CEB} = 77,7 \text{ m}^3/\text{h}$

6.3 Doziranje kemikalija

6.3.1 Vrste kemijski potpomognutog protupranja (CEB)

	Lužina	Kiselina	Oksidacijsko sredstvo
Kemikalija	NaOH	HCl	NaOCl
Koncentracija	$c_{\text{NaOH}} = 32\%$	$c_{\text{HCl}} = 32\%$	$c_{\text{NaOCl}} = 12\%$

6.4 Parametri kemijskog potpomognutog protupranja (CEB)

	Lužina	Kiselina	Dezinfekcija (klor)
Radni parametri	pH = 12	pH = 2,3	200 ppm
Doziranje	684,3 L/h	389,5 L/h	748,0 L/h
Učestalost	12 h	12 h	12 h
Vrijeme doziranja	120 s	120 s	120 s
Fluks		120 L/(m ² s)	
Vrijeme namakanja	15 min	15 min	7 min
Fluks ispiranja		230 L/(m ² s)	
Vrijeme ispiranja	80	80 s	80 s

6.5 Koagulacija

Koagulant	PACl
Koncentracija	$c_{\text{koag}} = 5,3\%$
Gustoća koagulant	$\rho_{\text{koag}} = 1200 \text{ kg/m}^3$
Doza koagulant	2,5 ppm
Prosječna doza koagulant	1,3 ppm
Optimalni pH-raspon	6,5–7,3
Kontaktno vrijeme	30–60 s

6.6 Utrošak kemikalija

6.6.1 Utrošak koagulanta

Ukupna dnevna potrošnja PACl	$V_{koag} = 461,2 \text{ L/dan}$
	$m_{koag} = 553,4 \text{ kg/dan}$

6.6.2 Utrošak kemikalija za CEB

Ukupna dnevna potrošnja kemikalija

NaOH	$c_{\text{NaOH}} = 32\%$	$V_{\text{NaOH}} = 132,6 \text{ L/dan}$	$m_{\text{NaOH}} = 177,1 \text{ kg/dan}$
HCl	$c_{\text{HCl}} = 32\%$	$V_{\text{HCl}} = 75,6 \text{ L/dan}$	$m_{\text{HCl}} = 87,5 \text{ kg/dan}$
NaOCl	$c_{\text{NaOCl}} = 12\%$	$V_{\text{NaOCl}} = 149,6 \text{ L/dan}$	$m_{\text{NaOCl}} = 184,0 \text{ kg/dan}$

6.7 Izbor osnovnih komponenata sustava

6.7.1 Napojna pumpa

Broj napojnih pumpi u pogonu	$n_{pump} = 3$
Projektni TMP	$\Delta p_{TMP} = 1,5 \text{ bar}$
Pad tlaka u sustavu	$\Delta p_{pad} = 0,1 \text{ bar}$
Minimalni tlak napojne pumpe	$p_{pump} = 1,6 \text{ bar}$
Protok napojne pumpe	$Q_{pump} = 355,2 \text{ m}^3/\text{h}$

6.7.2 Pumpa za protupranje

Broj pumpi za protupranje	$n_{pump,i} = 1$
Projektni TMP za protupranje	$\Delta p_{TMP,i} = 2,5 \text{ bar}$
Pad tlaka u sustavu	$\Delta p_{pad,i} = 0,3 \text{ bar}$
Projektni protok za protupranje	$Q_{pump,i} = 1.023,5 \text{ m}^3/\text{h}$

6.7.3 Protoci dozirnih pumpi

Pumpe za NaOH	$Q_{NaOH} = 1.266,2 \text{ L/h}$
Pumpe za HCl	$Q_{HCl} = 659,7 \text{ L/h}$
Pumpe za NaOCl	$Q_{NaOCl} = 748 \text{ L/h}$
Pumpe za doziranje PACl	$Q_{koag} = 41,9 \text{ L/h}$

6.7.4 Spremnik za protupranje

Potrebni volumen spremnika	$V_s = 100 \text{ m}^3$
----------------------------	-------------------------

6.7.5 Spremnik otpadne vode od mehaničkog pranja

Prosječni protok otpadne vode od protupranja	$Q_{BW} = 56,5 \text{ m}^3/\text{h}$
Učestalost pražnjenja spremnika	$f_m = 4 \text{ h}$
Potrebna veličina spremnika	$V_{Sm} = Q_{BW} \cdot f_m = 226 \text{ m}^3 \sim 270 \text{ m}^3$

6.7.6 Spremnik otpadne vode od kemijskog pranja

Prosječni protok otpadne vode nakon kemijski potpomognutog protupranja	$Q_{CEB} = 21,2 \text{ m}^3/\text{h}$
Učestalost pražnjenja spremnika	$f_k = 5 \text{ h}$
Potrebna veličina spremnika	$V_{Sk} = Q_{CEB} \cdot f_k = 85 \text{ m}^3 \sim 120 \text{ m}^3$

6.7.7 Spremnici za kemijski potpomognuto protupranje

Ukupna dnevna potrošnja NaOH	$V_{NaOH} = 132,6 \text{ L/dan}$
Učestalost punjenja spremnika NaOH	$f_{NaOH} = 7 \text{ dana}$
Potrebna veličina spremnika NaOH	$V_{SNaOH} = V_{NaOH} \cdot f_{NaOH} \sim 1 \text{ m}^3$

Ukupna dnevna potrošnja HCl	$V_{\text{HCl}} = 75,6 \text{ L/dan}$
Učestalost punjenja spremnika HCl	$f_{\text{HCl}} = 7 \text{ dana}$
Potrebna veličina spremnika HCl	$V_{S\text{HCl}} = V_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}} \sim 1 \text{ m}^3$
Ukupna dnevna potrošnja NaOCl	$V_{\text{NaOCl}} = 149,6 \text{ L/dan}$
Učestalost punjenja spremnika NaOCl	$f_{\text{NaOCl}} = 7 \text{ dana}$
Potrebna veličina spremnika NaOCl	$V_{S\text{NaOCl}} = V_{\text{NaOCl}} \cdot f_{\text{NaOCl}} \sim 1 \text{ m}^3$

6.7.8 Spremnik za koagulant

Ukupna dnevna potrošnja PACl	$V_{\text{koag}} = 461,2 \text{ L/dan}$
Učestalost punjenja spremnika PACl	$f_{\text{PACl}} = 2 \text{ dana}$
Potrebna veličina spremnika PACl	$V_{S\text{PACl}} = V_{\text{PACl}} \cdot f_{\text{PACl}} \sim 1 \text{ m}^3$

6.8 Potrošnja energije

Dnevna potrošnja energije za filtraciju	$E_p = 326 \text{ kWh}$
Dnevna potrošnja energije za CEB	$E_{\text{CEB}} = 2 \text{ kWh}$
Potrošnja energije za ispiranje	$E_i = 67 \text{ kWh}$
Ukupna potrošnja energije	$E_u = 396 \text{ kWh}$
Ukupna specifična potrošnja energije	$E_{\text{spec}} = 0,018 \text{ kWh/m}^3$

7. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je predložiti tehnološko rješenje i projektirati postrojenje za obradu sirove jezerske vode kapaciteta 250 L/s. Prilikom izbora tehnologije vodilo se računa o zahtjevima na kvalitetu obrađene vode, ekonomskoj prihvatljivosti kao i uštedi prostora za smještaj postrojenja. Predloženo ultrafiltracijsko postrojenje osigurava uspješno uklanjanje suspendiranih i organskih tvari iz sirove jezerske vode, a obrađena voda zadovoljava kriterije za daljnju obradu na liniji za ionsku izmjenu. Odabrano postrojenje sastoji se od sustava za doziranje koagulanta, predfiltara veličine otvora sita 100 μm , 267 ultrafiltracijskih modula, sustava za doziranje kemikalija za kemijski potpomognuto protupranje (CEB), spremnika za filtriranu vodu te pripadajućih pumpi i opreme za potpuno automatsko upravljanje.

Dimenzionirani su spremnici za prihvata vode od mehaničkog i kemijski potpomognutog protupranja, procijenjeni su dnevni utrošci svih potrebnih kemijskih dozirnih sredstava kao i ukupna specifična potrošnja energije (kWh/m^3 obrađene vode) te je u prilogu uz tehnološku shemu postrojenja dan i prijedlog njegovog smještaja.

LITERATURA

- [1] Šivak, M.: Tehnologija pripreme tehničkih voda u termoeenergetici, Nakladnička djelatnost Marijan Šivak, Zagreb, 2002.
- [2] http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_teh_term_energ/katedra4/energetska_po_strojenja/9.pdf (pristupljeno: 5. 1. 2017.)
- [3] Skripta iz kolegija Voda, gorivo i mazivo, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2005.
- [4] Dobrović, S., Filtracija vode, Podloge za slušanje predavanja iz kolegija Voda, gorivo i mazivo, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [5] Degrémont, Water treatment handbook, Degrémont, Paris, 1979.
- [6] Tušar, B.: Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen, Zagreb, 2009.
- [7] American Water Works Association, Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water, Manual of water supply practices–M53, First Edition Denver, Colorado, USA, 2005
- [8] Crittenden C. J., Trussell R. R., Hand W. D., Howe K. J., Tchobanoglous G., MWH's Water Treatment: Principles and Design, Third Edition, USA 2012.
- [9] Baker W. R., Membrane Technology and Applications, Third Edition, John Wiley and Sons, United Kingdom, 2012